



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 931**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/44** (2006.01)  
**C08G 64/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07822432 .6**  
96 Fecha de presentación : **09.11.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2091990**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano.**

30 Prioridad: **15.11.2006 EP 06124124**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.10.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Mijolovic, Darijo;**  
**Bauer, Stephan y**  
**Göttke, Stephan**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 366 931 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).

## DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano, que presentarán en especial una emisión reducida de sustancias orgánicas y una buena aptitud para revestimiento ignífugo.

Espumas blandas de poliuretano se emplean en muchos campos técnicos, en especial para el acolchado o insonorización. Su obtención se efectúa habitualmente mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de agentes propulsores, así como, en caso dado, catalizadores y sustancias auxiliares y/o aditivos habituales.<sup>1</sup>

La mayor parte de espumas de poliuretano emiten compuestos orgánicos volátiles. En este caso se puede tratar, a modo de ejemplo, de catalizadores, productos de degradación o sustancias de empleo volátiles no transformadas. Estas emisiones son consideradas deficiencia cualitativa para muchos campos de empleo de espumas blandas de poliuretano, a modo de ejemplo en el caso de empleo en espacios internos de automóviles, o en la aplicación en muebles o colchones.

Por lo tanto, el mercado exige en medida creciente espumas exentas de emisión. En especial la industria automovilística requiere en los últimos años una clara reducción de compuestos volátiles orgánicos (VOC) y compuestos condensables (Fogging o FOG) en espumas.

En el pasado no han faltado intentos de reducir la tendencia a la emisión de espumas blandas de poliuretano.

En la industria automovilística, para muchos campos de empleo es necesario aplicar revestimientos ignífugos sobre las espumas. Para el revestimiento ignífugo se emplean en especial espumas blandas en bloques de poliéster, en especial a base de poliesteroles Low-Fogging, como se distribuyen, a modo de ejemplo, bajo la denominación Lupraphen® 8149 de BASF Aktiengesellschaft. El inconveniente de esta clase de espumas consiste en que, por una parte, se encuentran aún compuestos cíclicos de dietilengliol y ácido adípico en las medidas de emisión, y las propiedades de envejecimiento de espumas en bloques de poliéster no cumplen los requisitos del cliente.

Espumas en bloques de poliéster se pueden emplear igualmente para el revestimiento ignífugo. Tal procedimiento se describe, a modo de ejemplo, en la EP 1 108 736. Las ventajas de polieteroles frente a los poliesteroles son ciertamente las propiedades de envejecimiento mejoradas, pero la adherencia entre espuma y material textil es frecuentemente insuficiente.

En el futuro es de esperar que en la construcción de automóviles se reduzcan claramente los límites de emisión en suma, y ya no se acepte la emisión de aminas, sin que se den mermas en la calidad de poliuretanos. Además, en el caso de poliuretanos en espacios internos de automóviles se debe minimizar el denominado Fogging. Se entiende por éste la emisión de compuestos que se pueden condensar a continuación en el espacio interno del automóvil, a modo de ejemplo en el parabrisas. También el Fogging se considera una deficiencia cualitativa.

Las emisiones se miden según VDA 278. Se requieren los siguientes valores límite por el mercado: 1. emisiones volátiles (VOC) máximo 100 ppm y 2. emisiones condensables (FOG) de un máximo de 250 ppm.

En la EP 222 453 y la US 2003/149232 se describen polioles de polietercarbonato, que se obtienen mediante adición de dióxido de carbono y óxido de propileno a sustancias iniciadoras con H funcionales bajo empleo bajo empleo de catalizadores de DMC. Estos polioles de polietercarbonato presentan contenidos elevados en carbonato de propileno, y por lo tanto, las espumas de poliuretano obtenidas con los mismos muestran una tendencia a Fogging elevada.

La tarea de la invención consistía en poner a disposición una espuma blanda en bloques de poliuretano con propiedades de adherencia aceptables en el revestimiento ignífugo, buenas propiedades de envejecimiento, y un mínimo de emisiones.

Se pudo solucionar el problema mediante el empleo de polioles, obtenidos mediante la poliadición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras H-funcionales bajo empleo de catalizadores de DMC, para la obtención de espumas blandas de poliuretano.

Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano mediante reacción de

a) poliisocianatos con

b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, en presencia de

c) agentes propulsores,

5 caracterizado porque el componente b) contiene al menos un poliol de polietercarbonato bi), obtenible mediante adición de dióxido de carbono y óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras con H funcionales bajo empleo de catalizadores de DMC, que posee una funcionalidad de al menos 2, un índice de hidroxilo en el intervalo de 10 a 500 mg de KOH/g, y un contenido de dióxido de carbono incorporado en forma de unidades carbonato de al menos un 2 % en peso.

10 En este caso, el contenido en dióxido de carbono incorporado se refiere a la parte de la molécula del respectivo poliol de polietercarbonato bi) generada mediante reacción sin la sustancia iniciadora. Respecto a los polioles de polietercarbonato bi) empleados según la invención y a su obtención se debe decir lo siguiente:

La obtención de polioles de polietercarbonato bi) se efectúa habitualmente mediante adición catalítica de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras con H funcionales.

15 Como óxidos de alquileo se pueden emplear óxidos de alquileo, mezclas de óxidos de alquileo, o mezcla de óxidos de corrientes de refinado disponibles técnicamente. Para el procedimiento según la invención se pueden emplear generalmente óxidos de alquileo con 2 a 24 átomos de carbono. A modo de ejemplo citense los siguientes compuestos: 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. En una forma especial de ejecución de la invención se pueden emplear como óxidos de alquileo grasas y aceites mono- o poliepoxiados como mono-, di- y triglicéridos o ácidos grasos epoxiados, o sus ésteres con 1 a 24 átomos de carbono. En otra forma de ejecución especial se pueden emplear como óxidos de alquileo epiclorhidrina, glicidol o derivados de glicidol, como por ejemplo metilglicidiléter, etilglicidiléter, alilglicidiléter. Para la obtención de polioles de polietercarbonato bi) según la invención se emplean en especial óxido de etileno y/u óxido de propileno, en especial óxido de propileno, como óxidos de alquileo.

20

25

30 Los polioles de polietercarbonato bi) empleados según la invención, como se ha descrito, tienen una funcionalidad de al menos 2, preferentemente de 2 a 8, de modo especialmente preferente de 2 a 4, y en especial de 2 a 3, y un índice de hidroxilo en el intervalo de 10 a 500 mg de KOH/g.

35 Para la obtención de polioles de polietercarbonato bi) empleados según la invención se adicionan óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras con H funcionales. Como sustancias iniciadoras apropiadas se pueden emplear todos los compuestos con átomos de H activos para el alcoxilado. Grupos activos para el alcoxilado con átomos de H activos son OH, NH, SH y CO<sub>2</sub>H, son preferentes OH y NH, en especial OH. Como sustancias iniciadoras apropiadas se pueden emplear, a modo de ejemplo, alcoholes polivalentes, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes polivalentes, tioalcoholes polivalentes, polioles de poliéter, polioles de poliéster, poliestereterpolioles, polioles de policarbonato, polietileniminas, poliglicerinas hiperramificadas, polioles de policarbonato hiperramificados, polioles de poliéster hiperramificados, polioles de poliuretano hiperramificados, poliTHF®, polieteraminas (las denominadas Jeffamine, productos BASF polieteramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranaminas (producto BASF politetrahidrofuranamina 1700), polietertioles y poliacrilatoles. En una forma de ejecución especial se pueden emplear como sustancias iniciadoras aceite de ricino, el mono- o diglicérido de ácido ricinoleico o monoglicéridos de ácidos grasos. Por lo demás, se pueden emplear mono-, di- y triglicéridos de ácidos grasos modificados químicamente, o ésteres de ácidos grasos de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, en los que se introducen químicamente una media de al menos 2 grupos OH por molécula. Las modificaciones químicas para la introducción de grupos OH en grasas, aceites y sus derivados son conocidas por el especialista. A modo de ejemplo de modificaciones químicas para la introducción de grupos OH en mono-, di-, triglicéridos o ésteres de ácidos grasos de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono citense la apertura de anillo de derivados de grasas y aceites epoxiados, como se describen, a modo de ejemplo, en la WO 2004/096882 o la WO 2004/096883, u otras modificaciones, como se citan en la WO 2004/020497, la US 2003/143910 o la US 2003/191274. A tal efecto menciónense a modo de ejemplo productos comerciales, como Lupranol Balance® (firma BASF AG), tipos de Merginol® (firma Hobum Oleochemicals GmbH), tipos de Sovermol® (firma Cognis Deutschland GmbH & Co. KG), tipos de Soyol™ (firma USSC Co.). Como sustancias iniciadoras se emplean todos los compuestos citados, como sustancias aisladas, o bien como mezclas de al menos 2 de los citados compuestos.

40

45

50

Alcoholes polivalentes apropiados como sustancias iniciadoras son, a modo de ejemplo: alcoholes divalentes, como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol; alcoholes trivalentes: trimetilolpropano, glicerina, aceite de ricino; alcoholes tetravalentes: pentaeritrita; polialcoholes: sorbita, hexita, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionalizados, en especial aceite de ricino. Como sustancias iniciadoras para la obtención de polioles de polietercarbonato bi) según la invención entran en consideración en especial alcoholes con funcionalidades de 2 a 8, como sustancia aislada, o bien como mezcla de al menos 2 de los citados alcoholes. Preferentemente se emplean alcoholes di- y/o trifuncionales como sustancias iniciadoras. En el caso de empleo de grasas y aceites hidroxifuncionalizados, en especial aceite de ricino, como sustancias iniciadoras es posible incorporar una mayor cantidad de dióxido de carbono en la cadena de poliol de polietercarbonato.

Aminas polivalentes apropiadas como sustancias iniciadoras son, a modo de ejemplo: amoniaco, metilamina, etilamina, monoaminas con 3 a 18 átomos de carbono de cadena lineal o ramificadas, etilendiamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, propilendiamina, polietileniminas con  $M_w = 300$  a  $5000$  g/mol, isómeros de toluoldiamina, polieteraminas, como Jeffamine, o isómeros de diaminodifenilmetano. Son preferentes etilendiamina e isómeros de toluenodiamina.

Las sustancias iniciadoras se pueden seleccionar también a partir de la clase de sustancias de polioles de poliéter, en especial aquellas con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 62 a  $10000$  g/mol. Como polioles de poliéter se emplean al menos polioles de poliéter 2-funcionales, preferentemente 2- a 8-funcionales, de modo especialmente preferente 2- a 3-funcionales. Son preferentes polioles de poliéter que están constituidos por unidades recurrentes de óxido de etileno y óxido de propileno, preferentemente con una fracción de unidades de un 35 a un 100 % de óxido de propileno, de modo especialmente preferente con una fracción de un 50 a un 100 % de unidades óxido de propileno. En este caso se puede tratar de copolímeros estadísticos, copolímeros en gradiente, copolímeros alternantes o copolímeros en bloques de óxido de etileno y óxido de propileno. Polioles de poliéter apropiados, constituidos por unidades óxido de propileno y/u óxido de etileno recurrentes son, a modo de ejemplo, las marcas Lupranol® de BASF AG. Otros óxidos de homo-polietileno apropiados son, a modo de ejemplo, las marcas Pluriol® E de BASF AG, óxidos de homo-polipropileno apropiados son, a modo de ejemplo, las marcas Pluriol® P de BASF AG, copolímeros mixtos apropiados de óxido de etileno y óxido de propileno son, a modo de ejemplo, las marcas Pluriol® PE o Pluriol® RPE de BASF AG.

Las sustancias iniciadoras se pueden seleccionar también a partir de la clase de sustancias de polioles de poliéster, en especial aquellas con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 200 a  $10000$  g/mol. Como polioles de poliéster se emplean aquellos al menos difuncionales. Polioles de poliéster están constituidos preferentemente por unidades ácido y alcohol alternantes. Como componentes ácidos se emplean preferentemente ácido succínico, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, o mezclas de los citados ácidos y/o anhídridos. Como componentes alcohólicos se emplean glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, o mezclas de los citados alcoholes. Si se emplean como componente alcohólico polioles de poliéter divalentes o polivalentes, se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir igualmente como sustancia iniciadora para la obtención de polioles de polietercarbonato bi). Preferentemente se emplean polioles de poliéter con  $M_n = 150$  a  $2000$  g/mol para la obtención de poliestereterpolioles. Si no se indica lo contrario, en el caso de los pesos moleculares de polioles se trata del peso molecular promedio en número  $M_n$ .

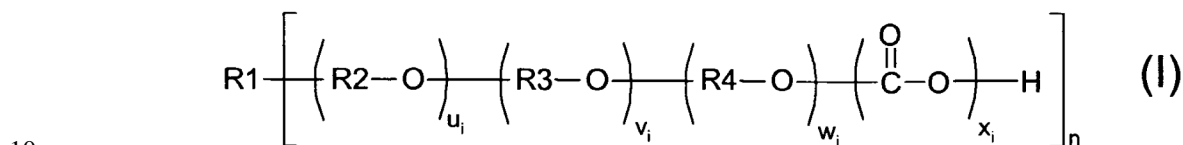
Por lo demás, como sustancias iniciadoras se pueden emplear dioles de policarbonato, en especial aquellos con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 150 a  $10000$  g/mol, que se obtienen, a modo de ejemplo, mediante reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo, y alcoholes difuncionales, o polioles de poliéster o polioles de poliéter. Se encuentran ejemplos de policarbonatos, a modo de ejemplo, en la solicitud EP 1359177.

Como sustancias iniciadoras con H funcionales se emplean preferentemente dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, aceite de ricino, sorbita, glicerina y polioles de poliéter, constituidos por unidades óxido de polialquileno recurrentes. Son especialmente preferentes dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, polioles de poliéter 2- a 4-funcionales constituidos por óxido de propileno o por óxido de propileno y óxido de etileno. Los polioles de poliéter tienen preferentemente un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 62 a  $10000$  g/mol, una funcionalidad de 2 a 4, y una viscosidad de 200 a  $10000$  mPa.s, y en especial un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 62 a  $5000$  g/mol, una funcionalidad de 2 a 3, y una viscosidad de 300 a  $2000$  mPa.s. Las sustancias iniciadoras preferentes se emplean como sustancia aislada, o bien como mezcla de al menos 2 de las citadas sustancias.

La obtención de polioles de polietercarbonato bi) se efectúa mediante adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileno a sustancias iniciadoras con átomos de H activos para el alcoxilado. Como catalizadores se emplean compuestos de cianuro multimetálicos, también denominados catalizadores DMC. Como óxidos de alquileno, como se ha descrito, se emplean preferentemente óxido de etileno y óxido de propileno como sustancias aisladas o como mezcla. Los polioles de polietercarbonato bi) contienen preferentemente un 2 a un 25 % en peso de dióxido de carbono en forma de unidades carbonato, un 0 a un 40 % en peso de óxido de etileno, y un 35 a un 98 %

5 en peso de óxido de propileno. En este caso, los respectivos datos se refieren a la parte de la molécula del respectivo polioliol de polietercarbonato bi) degradada mediante la reacción sin la sustancia iniciadora. De modo muy especialmente preferente se emplea exclusivamente óxido de propileno como óxido de alquileo. Los polioliolos de polietercarbonato bi) obtenidos contienen de modo muy especialmente preferente un 2 a un 25 % en peso de dióxido de carbono en forma de unidades carbonato, y un 75 a un 98 % en peso de óxido de propileno, referido a la parte de la molécula del respectivo polioliol de polietercarbonato bi) degradada a través de la reacción sin la sustancia iniciadora.

Los polioliolos de polietercarbonato bi) descritos según la invención poseen preferentemente una estructura que se puede describir con la fórmula general (I).



con

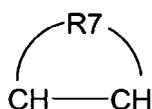
15 R1 resto de sustancia iniciadora sin los átomos de H activos para la alcoxilación, como por ejemplo restos moleculares de alcoholes polivalentes, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes polivalentes, tioalcoholes polivalentes, polieteroles, poliesteroles, poliestereteroles, policarbonatos, polietileniminas, poliglicerinas hiperramificadas, polioliolos de policarbonato hiperramificados, poliesteroles hiperramificados, poliuretano polioliolos hiperramificados, poliTHF®, polieteraminas (las denominadas Jeffamine, productos BASF polieteramina D230, D400, T403, T5000), politetrahidrofuranaminas (producto BASF politetrahidrofuranamina 1700), polietertioles, poliacrilatoles. Por lo demás el resto molecular de

20 aceite de ricino, mono- o diglicéridos de aceite de ricino, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di-, triglicéridos de ésteres de ácidos grasos de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono con al menos 2 átomos de O de grupos hidroxilo, cuyos grupos hidroxilo se introdujeron previamente mediante la modificación química conocida por el especialista.

R2 CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>,

R3 CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>),

25 R4 CH<sub>2</sub>-CH(R5), CH(R6)-CH(R6), CH<sub>2</sub>-C(R6)<sub>2</sub>, C(R6)<sub>2</sub>-C(R6)<sub>2</sub>,



CN<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-R8, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CH-CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>,

resto de molécula de grasos o aceites mono- o poliepoxiados como mono-, di- y triglicéridos, resto de molécula de ácidos grasos mono- o poliepoxiados o sus ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono,

30 R5 resto alquilo con 2 a 24 átomos de carbono, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

R6 resto alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

R7 resto alquilo con 3 a 6 átomos de carbono, que está dispuesto linealmente,

R8 OH, Cl, OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, O-CH=CH<sub>2</sub>.

35 Para el especialista es sabido que, mediante reacción de óxidos de alquileo, que poseen otro grupo reactivo para la alcoxilación, se pueden ocasionar puntos de ramificación dentro de la cadena de polímero. De este modo, en el caso de empleo de glicidol como óxido de alquileo, el grupo OH del glicidol puede generar otra cadena de polímero, a la que se pueden adicionar unidades óxido de alquileo. Una analogía es válida en el caso de empleo de derivados de grasas y aceites poliepoxiados.

Por lo demás es válido

$u_i, v_i, w_i$  números enteros de 0 - 400; con al menos uno de los índices  $u_i, v_i$  o  $w_i \geq 1$ ;

5  $x_i$  número entero de 1 a 100; siendo válido adicionalmente que en la fórmula general (I) para polioles de polietercarbonato bi) no se presentan enlaces  $-C(=O)-O-C(=O)-O-$  (enlace carbonato-carbonato), ni un enlace  $-C(=O)-OH$  en el extremo de cadena.

$n$  número entero de 2 a 100, preferentemente de 2 a 8, de modo especialmente preferente 2 a 4, en especial 2 y 3.

$i$  número entero con  $i = 1$  a  $n$ .

Además, para la fórmula general (I) son válidas preferentemente las siguientes relaciones

10 
$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0,02 \text{ a } 0,25$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ a } 0,4$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ a } 0,98$$

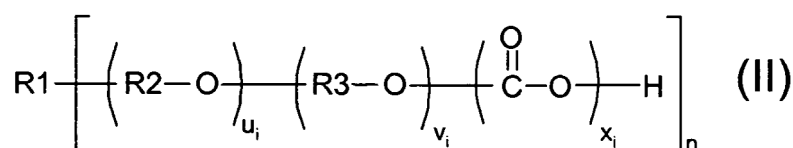
$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ a } 0,4$$

15 El orden de componentes monómeros en las cadenas de polímero aisladas 1 a  $n$  es arbitrario, con la limitación de que no se presentan enlaces  $-C(=O)-O-C(=O)-O-$  (enlace carbonato-carbonato) dentro de las cadenas de polímero, ni enlaces  $-C(=O)-OH$  en el extremo de cadena de cadenas de polímero aisladas. Adicionalmente es válido que las  $n$  cadenas de polímero del polioli de polietercarbonato bi) pueden presentar composición independiente entre sí. Además puede ser válido que durante la adición crecen no todas, o crece sólo una de las  $n$  cadenas de polímero por medio de alcoxilación.

20 Si se emplean mezclas de sustancias iniciadoras, se pueden presentar diferentes estructuras de polioles de polietercarbonato bi) de la fórmula general (I) simultáneamente.

Si en la fórmula general (I) es válido  $u, v, w \neq 0$ , o  $u, v \neq 0$  y simultáneamente  $w = 0$ , los componentes aislados (R2-O), (R3-O) y (R4-O) o (R2-O) y (R3-O), independientemente de unidades (C(=O)-O), pueden estar enlazados entre sí en forma de bloques, estrictamente en alternancia, estadísticamente, o bien en forma de gradientes.

25 Son preferentes polioles de polietercarbonato bi), constituidos por sustancias iniciadoras, óxido de etileno, óxido de propileno y CO<sub>2</sub>. Estos se pueden describir mediante la fórmula general (II).



teniendo R1, R2 y R3 el mismo significado que en la fórmula (I).

Por lo demás es válido

$u_i, v_i$  números enteros de 0 - 400; con al menos  $u_i$  o  $v_i \geq 1$ ;

5  $x_i$  número entero de 1 a 100; siendo válido adicionalmente que en la fórmula general (II) para polioles de polietercarbonato no se presentan enlaces  $-C(=O)-O-C(=O)-O-$  (enlace carbonato-carbonato) dentro de las cadenas de polímero, ni enlaces  $-C(=O)-OH$  en el extremo de cadena de las cadenas de polímero aisladas;

$n$  número entero de 1 a 100, preferentemente de 2 a 8, de modo especialmente preferente 2 a 4, en especial 2 y 3;

$i$  número entero con  $i = 1$  a  $n$ .

Además, para la fórmula general (II) son válidas preferentemente las siguientes relaciones

10 
$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u_i + v_i + x_i} = 0,02 \text{ a } 0,25$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{u_i + v_i + x_i} = 0 \text{ a } 0,4$$

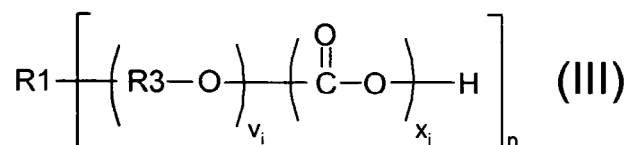
$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{u_i + v_i + x_i} = 0,35 \text{ a } 0,98$$

15 El orden de componentes monómeros en las cadenas de polímero aisladas 1 a  $n$  es arbitrario, con la limitación de que no se presentan enlaces  $-C(=O)-O-C(=O)-O-$  (enlace carbonato-carbonato) dentro de las cadenas de polímero, ni enlaces  $-C(=O)-OH$  en el extremo de cadena de cadenas de polímero aisladas. Adicionalmente es válido que las  $n$  cadenas de polímero del polioliol de polietercarbonato pueden presentar composición independiente entre sí. Además puede ser válido que durante la adición crecen no todas, o crece sólo una de las  $n$  cadenas de polímero por medio de alcoxilación.

20 Si se emplean mezclas de sustancias iniciadoras, se pueden presentar simultáneamente diferentes estructuras de polioles de polietercarbonato bi) de la fórmula general (II) en yuxtaposición.

Si en la fórmula general (II) es válido  $u_i, v_i \neq 0$ , los componentes aislados (R2-O) y (R3-O), independientemente de unidades (C(=O)-O), pueden estar enlazados entre sí en forma de bloques, de modo estrictamente alternante, estadístico, o bien en forma de gradientes.

25 Son especialmente preferentes polioles de polietercarbonato bi), constituidos por sustancias iniciadoras, óxido de propileno y  $CO_2$ . Estos se pueden describir mediante la fórmula general (III).



teniendo R1 y R3 el mismo significado que en la fórmula (I).

Por lo demás es válido

$v_i$  número entero de 0 - 400;

- $x_i$  número entero de 1 a 100; siendo válido adicionalmente que en la fórmula general (III) para polioles de polietercarbonato no se presentan enlaces  $-C(=O)-O-C(=O)-O-$  (enlace carbonato-carbonato), ni un enlace  $C(=O)-OH$  en el extremo de cadena;
- 5  $n$  número entero de 2 a 100, preferentemente de 2 a 8, de modo especialmente preferente 2 a 4, en especial 2 y 3;
- $i$  número entero con  $i = 1$  a  $n$ .

Además, para la fórmula general (III) son válidas preferentemente las siguientes relaciones

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{v_i + x_i} = 0,02 \text{ a } 0,25$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{v_i + x_i} = 0,75 \text{ a } 0,98$$

- 10 El orden de componentes monómeros en las cadenas de polímero aisladas 1 a  $n$  es arbitrario, con la limitación de que no se presentan enlaces  $-C(=O)-O-C(=O)-O-$  (enlace carbonato-carbonato) dentro de las cadenas de polímero, ni enlaces  $-C(=O)-OH$  en el extremo de cadena de cadenas de polímero aisladas. Adicionalmente es válido que las  $n$  cadenas de polímero del polioliol de polietercarbonato pueden presentar composición independiente entre sí. Además puede ser válido que durante la adición crecen no todas, o crece sólo una de las  $n$  cadenas de polímero por medio de alcoxilación.
- 15

Si se emplean mezclas de sustancias iniciadoras, se pueden presentar simultáneamente diversas estructuras de polioles de polietercarbonato bi) de la fórmula general (III) en yuxtaposición.

La obtención de polioles de polietercarbonato bi) mediante polimerización de dióxido de carbono y óxidos de alquileno en presencia de catalizadores de cianuro multimetálicos es conocida.

- 20 A continuación se describe un procedimiento especialmente preferente para la obtención de polioles de polietercarbonato.

- La obtención de polioles de polietercarbonato bi) de las fórmulas generales (I), (II) o (III) se efectúa como se ha descrito, mediante adición catalítica de óxidos de alquileno y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras con H funcionales. Para la reacción se dispone la sustancia iniciadora o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras, y en caso necesario se elimina agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles. Esto se efectúa, a modo de ejemplo mediante arrastre por vapor con nitrógeno bajo presión reducida, o mediante destilación bajo vacío a temperaturas de 50-200°C, preferentemente 80-160°C, de modo especialmente preferente a 100-130°C. En el procedimiento según la invención descrito en este caso es preferente la destilación bajo vacío a temperaturas de 100-130°C. Este tratamiento previo de la sustancia iniciadora o la mezcla de sustancias iniciadoras se denomina secado a continuación de manera simplificada.
- 25
- 30

- En este caso, el catalizador puede estar ya dispuesto en la sustancia iniciadora o en la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras, pero también es posible añadir el catalizador sólo tras el secado de la sustancia iniciadora o la mezcla de sustancias iniciadoras. El catalizador se puede añadir en forma sólida, o como suspensión concentrada en una sustancia iniciadora. El catalizador se añade preferentemente como suspensión en una sustancia iniciadora, de modo especialmente preferente en la misma sustancia iniciadora o mezcla de sustancias iniciadoras, como las dispuestas previamente. Si el catalizador se añade como suspensión, éste se alimenta preferentemente antes del secado de la(s) sustancia(s) iniciadora(s). Concentraciones típicas de la suspensión de catalizador se sitúan entre un 2-50 % en peso, preferentemente un 2-25 % en peso, y de modo especialmente preferente un 2-10 % en peso.
- 35

- 40 Antes de la dosificación de óxidos de alquileno y de dióxido de carbono, el reactor se puede inertizar con un gas de protección, como por ejemplo nitrógeno, o se evacua el reactor. El reactor se inertiza con nitrógeno preferentemente antes de la dosificación de óxidos de alquileno y de dióxido de carbono mediante aplicación múltiple, alternante, de vacío, y subsiguiente barrido con nitrógeno, para evitar reacciones indeseables de óxidos de alquileno con oxígeno.

- 45 Para el especialista es conocido que para el cálculo de cantidades de óxidos de alquileno y de dióxido de carbono a emplear se emplean correspondientes índices característicos de sustancias iniciadoras y de polioliol de



polietercarbonato bi). A modo de ejemplo, si se emplea un alcohol polifuncional, su índice de hidroxilo y el índice de hidroxilo deseado del polioliol de polietercarbonato bi) a sintetizar sirven como base para el cálculo de cantidades de óxidos de alquileo y de dióxido de carbono. Si se emplean aminas como sustancias iniciadoras, los índices de amina sirven como base, en el caso de ácidos sirven los índices de ácido correspondientes. Para la determinación de un índice de hidroxilo, amina u óxido es necesario conocer la funcionalidad de la sustancia medida. Además es bastante conocido que la funcionalidad de la sustancia iniciadora empleada, o la mezcla de varias sustancias iniciadoras, determina la funcionalidad del polioliol obtenido de este modo por medio de alcoxilado. Lo mismo es válido en este caso para los polioles de polietercarbonato bi) según la invención. Una sustancia trifuncional, como por ejemplo glicerina, genera correspondientemente un polioliol de polietercarbonato bi) trifuncional. Además es sabido que las impurezas, como por ejemplo agua, pueden influir sobre la funcionalidad.

Para el procedimiento preferente es esencial controlar la cantidad de óxidos de alquileo no transformados en la fase durante el tiempo de dosificación total. Esta cantidad se denomina a continuación concentración de óxido de alquileo libre. Una medida de la concentración de óxido de alquileo libre se puede efectuar, a modo de ejemplo, por medio de sonda ATR-FTIR, una medida de densidad, GC, GC/MS, HPLC, u otros métodos directos o indirectos. Como intervalos de concentración convenientes de óxidos de alquileo libres se han mostrado un 0-40 % en peso, especialmente un 0-25 % en peso, en especial un 0-15 % en peso, y muy especialmente un 0-10 % en peso.

La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo y de dióxido de carbono se efectúa tras el secado opcional de una sustancia iniciadora o de la mezcla de varias sustancias iniciadoras, y la adición de catalizador de cianuro multimetálico, que se añade antes o después del secado como producto sólido o en forma de una suspensión. La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo y de dióxido de carbono se puede efectuar en principio de diferentes maneras. El inicio de la dosificación se puede efectuar a partir de vacío, o a una presión previa seleccionada previamente. La presión previa se ajusta preferentemente mediante introducción de un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, ajustándose la presión entre 10 mbar - 5 bar, preferentemente 100 mbar - 3 bar, y preferentemente 500 mbar - 2 bar.

En principio, la dosificación de uno o varios óxidos de alquileo y de dióxido de carbono se puede efectuar de manera simultánea o secuencial, pudiéndose añadir la cantidad total de dióxido de carbono de una vez, o dosificada durante el tiempo de reacción. Preferentemente se efectúa una dosificación de dióxido de carbono. La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo se efectúa de manera simultánea o secuencial respecto a dióxido de carbono. Si se emplean varios óxidos de alquileo para la síntesis de polioles de polietercarbonato bi), su dosificación se puede efectuar de manera simultánea o secuencial a través de dosificaciones separadas en cada caso, o a través de una o varias dosificaciones, dosificándose al menos dos óxidos de alquileo como mezcla. A través del tipo de dosificación de óxidos de alquileo y de dióxido de carbono es posible sintetizar polioles de polietercarbonato bi) estadísticos, alternantes, en forma de bloques o gradiente. Para el procedimiento según la invención es importante que la concentración de uno o varios óxidos de alquileo libres durante el tiempo de dosificación total se sitúe entre un 0-40 % en peso, especialmente un 0-25 % en peso, en especial un 0-15 % en peso, y muy especialmente un 0-10 % en peso, referido a la masa de fase líquida.

La cantidad de dióxido de carbono a emplear para la síntesis de polioles de polietercarbonato bi) se calcula a partir de los índices característicos de sustancias iniciadoras empleadas, descritos anteriormente, del índice de hidroxilo del producto y de la velocidad de incorporación deseada de dióxido de carbono en el polioliol de polietercarbonato bi). La cantidad de dióxido de carbono empleada puede diferir de la cantidad calculada. Preferentemente se emplea un exceso de dióxido de carbono, en especial se determina la cantidad de dióxido de carbono sobre la presión total en condiciones de reacción. Debido a la inercia de reacción de dióxido de carbono frente a alcoxilaciones catalizadas por DMC, es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. Para el procedimiento según la invención se ha mostrado además que la reacción a 60 - 150°C, preferentemente a 70 - 140°C, de modo especialmente preferente a 80 - 130°C, y presiones de 0 - 20 bar, preferentemente 1 - 15 bar, y de modo especialmente preferente de 3 - 10 bar, genera polioles de polietercarbonato deseados. Si se ajustan temperaturas por debajo de 60°C, la reacción se puede detener. A temperaturas por encima de 150°C aumenta la cantidad de productos secundarios indeseables.

Después de haber secado e inertizado la sustancia iniciadora o una mezcla de varias sustancias iniciadoras junto con el catalizador de cianuro multimetálico, desde vacío o con una presión previa ajustada, preferentemente desde vacío, se pueden dosificar uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono. La adición de dióxido de carbono se puede efectuar antes, después, o junto con la adición de óxido de alquileo. En este caso se puede añadir una cantidad de dióxido de carbono calculada, un exceso de cantidad de dióxido de carbono calculada, o una cantidad tal de dióxido de carbono, que se ajusta una presión de reactor determinada. La dosificación de dióxido de carbono se efectúa preferentemente tras el inicio de dosificación de uno o varios óxidos de alquileo. En una forma especial de ejecución de la invención se añade en primer lugar una parte de la cantidad total de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla de una o varias sustancias iniciadoras y al catalizador para activar el sistema. Sólo después se alimenta a la mezcla de reacción dióxido de carbono. La cantidad se puede situar entre un 0,1 - 20 %, preferentemente un 0,5 - 10 %, y de modo especialmente preferente un 1 - 5 %, referido a la cantidad total de óxidos de alquileo a dosificar.

Si se emplea más de un óxido de alquileo para la síntesis de polioles de polietercarbonato bi), los óxidos de alquileo se pueden dosificar por separado o como mezclas. Para el especialista es comprensible que para la síntesis de estructuras tipo bloque son necesarias dosificaciones separadas. Estructuras estadísticas se pueden realizar mediante dosificaciones separadas de óxidos de alquileo aislados, o mediante dosificación de mezclas de óxidos de alquileo. Además se puede influir sobre combinaciones de diferentes tipos de estructura en un poliol de polietercarbonato bi) mediante el tipo, como dosificación separada o como dosificación de mezclas, y secuencia temporal de dosificaciones. Además, en la síntesis de polioles de polietercarbonato bi) es posible controlar la incorporación de dióxido de carbono según cuando y a que presión de reactor está presente dióxido de carbono en el sistema. Por ejemplo es posible detener temporalmente durante una reacción todas las dosificaciones que hacen reaccionar cantidades de óxidos de alquileo y dióxido de carbono que se encuentran en el reactor, o eliminar las mismas por medio de aplicación de vacío, y después continuar sólo con uno, varios óxidos de alquileo, o mezclas de varios óxidos de alquileo, sin alimentar dióxido de carbono adicional. A modo de ejemplo, se puede emplear como sustancia iniciadora un polipropilenglicol con  $M_n = 600$  g/mol, que se hace reaccionar en primer lugar con óxido de propileno y dióxido de carbono bajo catálisis. Tras una determinada cantidad de óxido de propileno y dióxido de carbono se detiene la alimentación de dióxido de carbono, se evacua brevemente el sistema, y a continuación se añade con dosificación más óxido de propileno. Por consiguiente, se obtiene un poliol de polietercarbonato bi) que contiene en la parte media de la molécula un bloque de óxido de polipropileno puro, a continuación, a ambos lados de la molécula, contiene respectivamente una cadena constituida por unidades óxido de propileno y carbonato distribuidas estadísticamente, y presenta como bloques terminales de nuevo unidades óxido de propileno puras.

Como se ha descrito, los polioles de polietercarbonato bi) tienen en el extremo de cadena un bloque de unidades óxido de alquileo puras, en especial de unidades óxido de propileno puras.

Preferentemente se seca la sustancia iniciadora, o una mezcla de varias sustancias iniciadoras junto con el catalizador, se inertiza, y después se evacua el reactor. Después se dosifica una cantidad parcial de uno o varios óxidos de alquileo para la activación del sistema. La cantidad parcial se puede situar entre un 0,1 - 20 %, preferentemente un 0,5 - 10 %, y de modo especialmente preferente un 1 - 5 %, referido a la cantidad total de óxidos de alquileo a dosificar. La cantidad parcial dosificada para la activación puede estar constituida sólo por un óxido de alquileo, por varios óxidos de alquileo dosificados por separado, o por una mezcla de al menos dos óxidos de alquileo. La cantidad parcial está constituida preferentemente por un óxido de alquileo o por una mezcla de al menos dos óxidos de alquileo, de modo especialmente preferente por un óxido de alquileo, y en especial por óxido de propileno. La activación del sistema se puede observar en una reacción exotérmica y/o en un descenso de presión en el reactor.

Tras la activación del sistema iniciador-catalizador se alimenta dióxido de carbono, pudiéndose añadir la cantidad total a emplear de una vez, o regulada mediante una cantidad de flujo ajustada. En otra forma de ejecución se dosifica el dióxido de carbono a través de una válvula de regulación, y se dosifica a una presión ajustada. Si la presión del reactor desciende bajo una presión de regulación ajustada, se dosifica dióxido de carbono hasta que la presión de regulación se alcanza de nuevo. La cantidad total empleada de dióxido de carbono es preferentemente mayor que la cantidad calculada a través de la velocidad de incorporación deseada de dióxido de carbono en el poliol de polietercarbonato bi). Preferentemente se dosifica dióxido de carbono a través de una cantidad de flujo ajustada o una presión ajustada, de modo especialmente preferente a través de una presión ajustada. Para el especialista es comprensible que, dependiendo del volumen de reactor, de la altura de carga de reactor, de las propiedades de la fase líquida, de la composición de la fase gaseosa y otros parámetros a una presión ajustada previamente y a una temperatura ajustada, resulta una determinada cantidad de dióxido de carbono en el reactor. Esto significa que, durante la reacción, las cantidades disponibles de dióxido de carbono a presión constante y a temperatura constante son diferentes, ya que se modifican los demás parámetros durante la reacción.

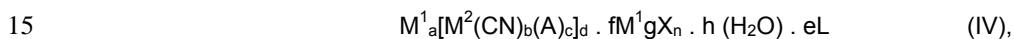
Para el procedimiento preferente se ha mostrado que la reacción a 60-150°C, preferentemente a 70-140°C, de modo especialmente preferente a 80-130°C, y presiones de 0 - 20 bar, preferentemente 1 - 15 bar, y de modo especialmente preferente 3 - 10 bar, genera polioles de polietercarbonato bi). En este caso, tanto la temperatura, como también la presión, pueden permanecer constantes en los límites indicados o variar durante la reacción. Se pueden realizar perfiles de temperatura y/o presión, reduciéndose o aumentándose gradual o continuamente temperatura y/o presión durante la reacción. Del mismo modo, durante la reacción se pueden variar una o varias dosificaciones de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono, conectándose, desconectándose dosificaciones, o aumentándose o reduciéndose velocidades de dosificación. Esto es especialmente importante al descubrirse sorprendentemente que los polioles de polietercarbonato bi) según la invención, con un contenido de dióxido de carbono incorporado en forma de unidades carbonato, referido a la parte de la molécula sintetizada mediante la reacción sin la sustancia iniciadora, de un 2-25 % en peso, preferentemente un 3-20 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 5-15 % en peso, se pueden sintetizar con un contenido en productos secundarios especialmente reducido en forma de carbonatos cíclicos, considerándose el contenido de óxidos de alquileo libres durante la reacción. Esto significa que en la síntesis se debe procurar que no se sobrepasen los límites superiores de óxidos de alquileo libres indicados. Sorprendentemente se ha mostrado que concentraciones de óxido de alquileo libres demasiado elevadas generan fracciones más elevadas de productos secundarios

indeseables. Durante el tiempo de dosificación, esto puede significar que se reduzcan, o se detengan completamente las alimentaciones de óxidos de alquileño temporalmente, o se debe aumentar la temperatura del reactor para evitar acumulación adicional de óxidos de alquileño. También mediante la incorporación de un bloque de unidades óxido de alquileño puras en el extremo de la cadena se puede evitar la formación de productos secundarios cíclicos.

Si en la obtención de polioles de polietercarbonato bi) se llega a la formación de productos secundarios cíclicos, éstos se deben eliminar antes de la elaboración para dar la espuma de poliuretano. Esto se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante destilación.

La regulación de la dosificación de dióxido de carbono durante la reacción provoca que la reacción se controle mejor y que la misma no se detenga. En este caso es válido que una mayor cantidad de dióxido de carbono provoca una presión más elevada y una reacción más lenta, una cantidad de dióxido de carbono más reducida provoca una presión más reducida y una reacción más rápida.

Los catalizadores de cianuro multimetálico empleados para la obtención de polioles de polietercarbonato bi) tienen preferentemente la fórmula general (IV)



significando

$M^1$  un ion metálico seleccionado a partir del grupo que contiene  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,

$M^2$  un ion metálico seleccionado a partir del grupo que contiene  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,

y siendo  $M^1$  y  $M^2$  iguales o diferentes,

significando

A un anión seleccionado a partir del grupo que contiene halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato o nitrato,

X un anión seleccionado a partir del grupo que contiene halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato o nitrato,

L un ligando miscible con agua, seleccionado a partir del grupo que contiene alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, ureas, amidas, nitrilos y sulfuros,

y siendo seleccionados a, b, c, d, g y n de modo que se garantice la electroneutralidad del compuesto, y significando

e el índice de coordinación del ligando,

f un número fraccionario o entero mayor o igual a 0,

h un número fraccionario o entero mayor o igual a 0.

La obtención de estos compuestos se efectúa según procedimientos conocidos generalmente, reuniéndose la disolución acuosa de una sal metálica hidrosoluble con la disolución acuosa de un compuesto de hexacianometalato, en especial de una sal o de un ácido, y añadiéndose un ligando hidrosoluble durante o tras la mezcla. Para la obtención del poliol de polietercarbonato según la invención se emplean preferentemente aquellos catalizadores de cianuro multimetálico en los que se empleó como compuesto de hexacianometalato el correspondiente ácido.

El catalizador se emplea en la mayor parte de los casos en una cantidad de menos de un 1 % en peso, preferentemente en una cantidad de menos de un 0,5 % en peso, de modo especialmente preferente en una cantidad de menos de 500 ppm, y en especial en una cantidad de menos de 100 ppm, referido respectivamente al peso de poliol de polietercarbonato bi).

En una forma de ejecución preferente, los polioles de polietercarbonato bi) se mezclan con estabilizadores contra degradación por termooxidación tras su obtención.

De modo especialmente preferente se emplean estabilizadores contra degradación por termooxidación exentos de amina, preferentemente seleccionados a partir del grupo que contiene

i) fenoles con impedimento estérico,

ii) lactonas, en especial derivados de benzofuran-2-ona,

5 iii) otros oxidantes exentos de amina, que no disocian fenol, como por ejemplo fosfitos con impedimento estérico,

así como cualquier mezcla de estos compuestos entre sí.

10 Son ejemplos con impedimento estérico i) octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-fenilpropionato) (Irganox® 1076 de la firma CIBA), ésteres ramificados con 3,5-bis-(1,1-dimetiletil-4-hidroxi-C7-C9-alquilo) (Irganox® 1135 de la firma CIBA), etilen(bisoxietilen)bis-(3(5-t-butilhidroxi-4-tolil)-propionato) (Irganox® 245 de la firma CIBA).

Se describen ejemplos de lactonas ii), en especial derivados de benzofuran-2-ona, en la EP 1 291 384 y la DE 196 18 786.

Se describen ejemplos de antioxidantes exentos de amina, que no disocian fenol iii), a modo de ejemplo, en la patente EP 905 180, como por ejemplo tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito.

15 Como se ha indicado, los polioles de polietercarbonato bi) se hacen reaccionar con poliisocianatos para dar espumas de poliuretano, en especial para dar espumas blandas de poliuretano. En este caso, los polioles de polietercarbonato bi) según la invención se pueden emplear aislados, como mezcla de al menos dos polioles de polietercarbonato bi) según la invención, o en mezcla con otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos. Preferentemente se emplean los polioles de polietercarbonato bi) según la invención en un 10 a un 100, en especial en un 50 a un 100, y muy preferentemente de un 80 a un 100 % en peso en el componente b).

20 En este caso se emplean como poliisocianatos a) todos los isocianatos con dos o más grupos isocianato en la molécula. En este caso se pueden emplear tanto isocianatos alifáticos, como diisocianato de hexametileno (HDI) o diisocianato de isoforona (IPDI), o preferentemente isocianatos aromáticos, como diisocianato de toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), o mezclas de diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polimetileno-poliifenileno (MDI crudo). También es posible emplear isocianatos que se modificaron mediante la incorporación de grupos uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato, uretonimina, y otros grupos, los denominados isocianatos modificados.

25 Para el procedimiento según la invención se emplean de modo especialmente preferente diisocianato de toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), o mezclas de diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polimetileno-poliifenileno.

30 Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos b), que se pueden emplear junto con los polioles de polietercarbonato bi) según la invención, entran en consideración en especial polioles de poliéster y preferentemente polioles de poliéster con una funcionalidad de 2 a 8, en especial de 2 a 4, preferentemente 2 a 3, y un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 400 a 8500, preferentemente 1000 a 6000 g/mol. Los polioles de poliéster se pueden obtener según procedimientos conocidos, casi siempre mediante adición catalítica de óxidos de alquileo, en especial óxido de etileno y/u óxido de propileno, a substancias iniciadoras con H funcionales, o mediante condensación de tetrahidrofurano. Como substancias iniciadoras con H funcionales se emplean en especial alcoholes polifuncionales y/o aminas. Alcoholes empleados preferentemente son alcoholes divalentes, a modo de ejemplo etilenglicol, propilenglicol o butanodiolos, 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.

45 La obtención de polieterpolioles se efectúa habitualmente mediante adición catalítica de óxidos de alquileo, en especial óxido de etileno y/u óxido de propileno, a substancias iniciadoras con H funcionales. Como catalizadores se emplean preferentemente compuestos básicos, en especial hidróxidos de metales alcalinos. Recientemente se emplean con frecuencia también compuestos de cianuro multimetálicos, también denominados catalizadores DMC.

50 Como polioles de poliéster se pueden emplear también polioles de poliéster modificados con polímero. Estos se obtienen casi siempre mediante polimerización in situ de monómeros con insaturación olefínica, en especial

acrilonitrilo y/o estireno en los polioles de poliéter. A los polioles de poliéter modificados con polímero pertenecen también polioles de poliéter que contienen dispersiones de poliurea.

5 Los polioles de poliéter modificados con polímero tienen preferentemente un índice de hidroxilo en el intervalo de 10 a 100 mg de KOH/g, preferentemente 15 a 60 mg de KOH/g, y preferentemente una fracción de producto sólido de un 2 - 60 % en peso, preferentemente un 5-50 % en peso.

10 Para determinados campos de empleo puede ser conveniente emplear concomitantemente de modo adicional los denominados agentes de prolongación de cadenas y/o agentes reticulantes para la obtención de espumas blandas de poliuretano, además de los citados compuestos polihidroxílicos. Como tales agentes entran en consideración compuestos polifuncionales, en especial di- y trifuncionales, con pesos moleculares de  $M_n$  62 a 600, preferentemente 62 a 300 g/mol. A modo de ejemplo, si 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, glicerina y trimetilolpropano.

15 En tanto se empleen agentes de prolongación de cadenas y reticulantes, éstos se aplican en cantidades de 1 a 20 partes en peso, preferentemente de 3 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de compuestos polihidroxílicos.

La reacción se efectúa habitualmente en presencia de agentes propulsores, catalizadores, así como sustancias auxiliares y/o aditivos.

20 Como agente propulsor para el procedimiento según la invención se emplea casi siempre agua, que reacciona con grupos isocianato bajo formación de dióxido de carbono. Las cantidades de agua, que se emplean convenientemente, ascienden, dependiendo de la densidad de espumas deseada, a 0,1 hasta 8 partes en peso, preferentemente 1,5 a 5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de componente b).

25 En mezcla con agua se pueden emplear, en caso dado, también los denominados agentes propulsores de acción física. Estos son líquidos que son inertes frente a los componentes de receta, y presentan puntos de ebullición por debajo de 100°C, preferentemente por debajo de 50°C, en especial -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 empleables preferentemente hidrocarburos, como pentano, n- e iso-butano y propano, éteres, como dimetiléter y dietiléter, cetonas, como acetona y metiletilcetona, acetato de etilo, y preferentemente hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, triclorofluorometano, diclorodifluorometano, dicloromonofluorometano, diclorotetrafluorometano y 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluorometano. También se pueden emplear mezclas de estos líquidos de bajo punto de ebullición entre sí y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos.

30 Como agente propulsor se puede emplear también dióxido de carbono, que se disuelve preferentemente como gas en los componentes de partida.

Preferentemente se emplea agua y/o dióxido de carbono como agente propulsor.

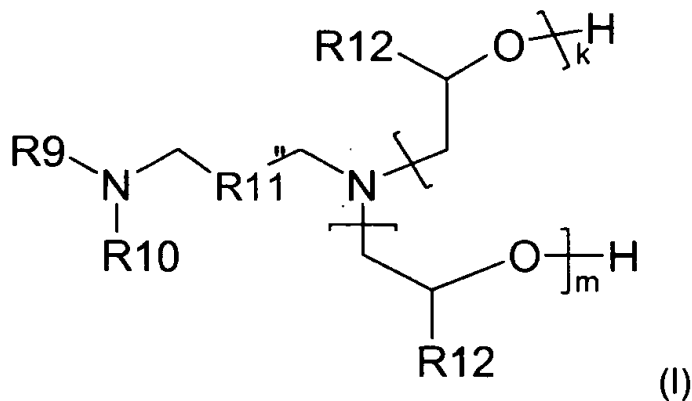
35 La cantidad, necesaria además de agua, de agentes propulsores de acción física se puede determinar fácilmente en dependencia de la densidad de espuma deseada, y asciende aproximadamente a 0 hasta 50 partes en peso, preferentemente 0 a 20 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto polihidroxílico.

40 En la mezcla de reacción se pueden incorporar también agentes auxiliares y/o aditivos. Cítense, a modo de ejemplo, agentes separadores externos e internos, estabilizadores de espuma, agentes protectores frente a hidrólisis, reguladores de poros, sustancias de acción fungistática y bacteriostática, colorantes, pigmentos, cargas, sustancias tensioactivas y agentes ignífugos, y compuestos para la mejora de la adherencia en el revestimiento ignífugo.

45 Como compuestos que mejoran la adherencia en el revestimiento ignífugo se deben citar, a modo de ejemplo, agentes ignífugos fosforados y polioles con unidades estructurales aromáticas. Preferentemente se emplean agentes ignífugos incorporables o de peso molecular elevado, como Fyrol PNx de AKZO y Exolit OP 560 de Clariant, así como alquiloilatos de bisfenol A. En el caso de empleo de polioles de polietercarbonato bi) se puede prescindir del empleo de aditivos para la mejora de la adherencia en el revestimiento ignífugo.

50 Como catalizadores se emplean preferentemente catalizadores incorporables o de peso molecular elevado para la obtención de espumas blandas en bloques, como compuestos organometálicos, en especial sal de estaño (II) y cinc de ácido ricinoleico, dimetilaminoetanol, N,N-dimetil-N',N'-di(2-hidroxiopropil)-1,3-diaminopropano, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N,N'-trimetil-N-hidroxi-etil-bis(aminoetil)-éter, 6-dimetilaminoetil-1-hexanol, N-(2-hidroxiopropil)imidazol, N-(3-amino-propil)imidazol, aminopropil-2-metilimidazol, N,N,N'-trimetilaminoetanolamina, 2-

- 5 (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 molecular en el intervalo entre 160 y 500 g/mol, así como compuestos de la fórmula general



con

R9, R10 =  $-C_aH_{2a+1}$  con a = 1 - 4 para grupos acíclicos.

- 10 R9-R10 =  $-C_bH_cN_d-$  con b = 3-7, c = 6-14, d = 0-12 para grupos cíclicos,

R11 =  $-C_eH_fO_g-$  con e = 0-4, f = 0-8, g = 0-2,

R12 = -H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,

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

Estos se pueden emplear por separado o en cualquier mezcla entre sí.

- 15 Tales catalizadores y/o mezclas se ofrecen en el comercio, a modo de ejemplo, bajo el nombre Lupragen® DMEA, Lupragen® API, Toyocat® RX 20 y Toyocat® RX 21, 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.

- 20 En la obtención técnica de espumas de poliuretano es habitual reunir los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos y las demás sustancias de empleo, así como sustancias auxiliares y/o aditivos, antes de la reacción para dar un denominado componente de polioli.

Se encuentran otros datos sobre las sustancias de partida empleadas, a modo de ejemplo, en el manual de materiales sintéticos, tomo 7, poliuretanos, editado por Günter Oertel, editorial Carl-Hanser, Munich, 3ª edición 1993.

- 25 Para la obtención de poliuretanos según la invención, los poliisocianatos orgánicos se hacen reaccionar con los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos en presencia de los citados agentes propulsores, catalizadores y sustancias auxiliares y/o aditivos, que se reúnen preferentemente con los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos para dar un denominado componente de polioli.

En la obtención de poliuretanos según la invención se reúnen componente de isocianato y polioli en una cantidad tal que el índice se sitúa preferentemente entre 50 y 200, preferentemente entre 70 y 150, y en especial entre 80 y 120.

- 30 La obtención de espumas de poliuretano se efectúa preferentemente tras el procedimiento oneshot, a modo de ejemplo con ayuda de técnica de alta presión o baja presión. Las espumas se pueden obtener en útiles de moldeo metálicos abiertos o cerrados, o mediante la aplicación continua de la mezcla de reacción sobre trenes de cintas transportadoras para la generación de bloques de espuma.

5 Es especialmente ventajoso trabajar según el denominado procedimiento de dos componentes, en el que, como se indica anteriormente, se obtienen y se espuman un componente de polioliol y un componente de isocianato. Los componentes se mezclan preferentemente a una temperatura en el intervalo entre 15 y 120°C, preferentemente 20 a 80°C, y se llevan al útil de moldeo, o bien a el tren de cintas transportadoras. La temperatura en el útil de moldeo se sitúa casi siempre en el intervalo entre 15 y 120°C, preferentemente entre 30 y 80°C.

Las espumas blandas de poliuretano obtenidas conforme al procedimiento según la invención presentan, como se ha descrito, una emisión muy reducida (VOC y FOG), con las propiedades mecánicas y propiedades de envejecimiento requeridas por el mercado. El valor de emisiones VOC, determinado según VDA 278, se sitúa en un máximo de 100 ppm, el valor de emisiones FOG, determinado según VDA 278, se sitúa en un máximo de 250 ppm.

10 No muestran coloraciones del núcleo, y presentan una estabilidad a la luz mejor a temperaturas internas de bloque, o bien moldeo, de hasta 165°C durante el proceso de espumado.

Su empleo se efectúa, a modo de ejemplo, en espacios internos de automóviles, muebles, colchones, cojines, esponjas, ropa y calzado, preferentemente en espacios internos de automóviles, así como para la obtención de muebles y colchones.

15 En el revestimiento ignífugo, las espumas blandas de poliuretano según la invención presentan una adherencia de al menos 6 N/50 mm sin empleo concomitante de compuestos que mejoran la adherencia en el revestimiento ignífugo.

La invención se describirá más detalladamente en los siguientes ejemplos.

Analítica:

ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection) para la medida online IR:

20 Durante la reacción se detectan los contenidos de óxido de propileno libre ( $828\text{ cm}^{-1}$ ), el contenido en carbonato en el polioliol de polietercarbonato ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ), y el contenido en carbonato de propileno ( $1814\text{ cm}^{-1}$ ). Las integrales de superficie de absorciones con números de onda indicados sirven para la determinación de los contenidos en masa de las correspondientes especies. Previamente se efectuó un calibrado de la sonda ATR-FTIR.

25 Para la determinación exacta de los contenidos en carbonato de los polioliolos de polietercarbonato bi) sirvió la  $^{13}\text{C}$ -NMR cuantitativa. Como base para la valoración sirven las señales de carbonato en el intervalo 150-160 ppm. La valoración proporcionó la suma de contenidos en carbonato de polioliol de polietercarbonato y carbonato de propileno del producto aislado.

Con una medida por GC adicional se puede determinar el contenido en carbonato de propileno, y por consiguiente también indirectamente el contenido en  $\text{CO}_2$  en el polioliol de polietercarbonato bi).

### 30 Ejemplo 1:

Obtención de un polioliol de polietercarbonato (110°C, 7,5 bar) sin bloque terminal de óxido de propileno y funcionalidad de 2,75

35 En un reactor de presión de 20 l se secaron 5755 g de polioliol iniciador (polieterpolioliol basado en glicerina/dietilenglicol 3/1, OHZ = 139 mg de KOH/g) y 262 g de una suspensión al 6,6 % de un catalizador DMC en polioliol iniciador a 130°C 2 horas bajo vacío (20 mbar). Después se enfrió la mezcla a 110°C. A una velocidad de dosificación de 1 kg/h se dosificaron 200 g de óxido de propileno desde vacío, y después se detuvo la dosificación. Tras el activado del catalizador se dosificó dióxido de carbono, hasta que la presión de reactor había aumentado a 7,5 bar después de 10 minutos. Tras 40 minutos se dosificó adicionalmente óxido de propileno. La dosificación de óxido de propileno se aumentó sucesivamente de 0,5 kg/h a 4,0 kg/h, procurándose por medio de ATR-FTIR que la concentración de óxido de propileno libre no sobrepasara un 5 %. La dosificación de dióxido de carbono se efectuó durante la reacción total por medio de una válvula de regulación, que mantenía la presión total a 7,5 bar. Por consiguiente, la cantidad de 10520 g de de óxido de propileno se dosificó en el intervalo de 4,5 h, consumiéndose 1950 g de dióxido de carbono. Una vez concluida la reacción se descomprimió el reactor y se extrajo una muestra de producto crudo. Después se destiló el producto a 150°C/50 mbar 3 horas con nitrógeno.

45 Pesada: 17,1 kg

Datos de producto:

OHZ = 50,1 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C) = 1869 mPas

Contenido en carbonato del polioli de polietercarbonato:

a) referido a la molécula total: 6,8 % en peso,

b) referido a la parte polimerizada sin polioli iniciador: 10,6 % en peso,

5 GPC: Mn = 3066 g/mol; P<sub>D</sub> = 1,98.

A partir de la analítica de producto crudo se pudo determinar el contenido en propileno en el producto crudo.

Contenido en carbonato de propileno: 4,9 % en peso.

### Ejemplo 2:

10 Obtención de un polioli de polietercarbonato (110°C, 7,5 bar) con bloque terminal de óxido de propileno y funcionalidad de 2,75

15 En un reactor de presión de 20 l se secaron 5877 g de polioli iniciador (polieterpolioli basado en glicerina/dietilenglicol 3/1, OHZ = 139 mg de KOH/g) y 131 g de una suspensión al 6,6 % de un catalizador DMC en polioli iniciador a 130°C 2 horas bajo vacío (20 mbar). Después se enfrió la mezcla a 110°C. A una velocidad de dosificación de 1 kg/h se dosificaron 150 g de óxido de propileno desde vacío. Tras el activado del catalizador se dosificó dióxido de carbono, hasta que la presión de reactor había aumentado a 7,5 bar después de 10 minutos. La dosificación de óxido de propileno se aumentó sucesivamente de 1,0 kg/h a 4,0 kg/h, procurándose por medio de ATR-FTIR que la concentración de óxido de propileno libre no sobrepasara un 5 %. La dosificación de dióxido de carbono se efectuó durante la reacción total por medio de una válvula de regulación, que mantenía la presión total a 7,5 bar. Después de haber dosificado 6500 g de óxido de propileno se detuvo la dosificación de dióxido de carbono sin interrumpir la dosificación de óxido de propileno. La cantidad total de 10520 g de óxido de propileno se dosificó en el intervalo de 4 horas. La cantidad total de dióxido de carbono ascendía a 1253 g. Una vez concluida la reacción se descomprimió el reactor. El producto se destiló a 150°C/50 mbar 3 horas con nitrógeno.

Pesada: 16,7 kg

Datos de producto:

25 OHZ = 49,6 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C) = 1280 mPas

Contenido en carbonato del polioli de polietercarbonato:

a) referido a la molécula total: 5,3 % en peso,

b) referido a la parte polimerizada sin polioli iniciador: 8,4 % en peso,

30 GPC: Mn = 2989 g/mol; P<sub>D</sub> = 1,58.

A partir de la analítica de producto crudo se pudo determinar el contenido en propileno en el producto crudo.

Contenido en carbonato de propileno: 3,3 % en peso.

### Ejemplo 3:

35 Obtención de un polioli de polietercarbonato (110°C, 4,0 bar) con bloque terminal de óxido de propileno y funcionalidad de 2,75

40 En un reactor de presión de 20 l se secaron 5939 g de polioli iniciador (polieterpolioli basado en glicerina/dietilenglicol 3/1, OHZ = 141 mg de KOH/g) y 62 g de una suspensión al 5,7 % de un catalizador DMC en polioli iniciador a 130°C 2 horas bajo vacío (20 mbar). Después se enfrió la mezcla a 110°C. A una velocidad de dosificación de 1,5 kg/h se dosificaron 450 g de óxido de propileno desde vacío, y después se detuvo la dosificación. Tras el activado del catalizador se dosificó dióxido de carbono, hasta que la presión de reactor había aumentado a 4,0 bar (5 minutos).



Tras 20 minutos se dosificó adicionalmente óxido de propileno. La dosificación de óxido de propileno se aumentó sucesivamente de 1,0 kg/h a 3,5 kg/h, procurándose por medio de ATR-FTIR que la concentración de óxido de propileno libre no sobrepasara un 5 %. La dosificación de dióxido de carbono se efectuó durante la reacción total por medio de una válvula de regulación, que mantenía la presión total a 4,0 bar. Después de haber dosificado 8800 g de óxido de propileno se detuvo la dosificación de dióxido de carbono sin interrumpir la dosificación de óxido de propileno. La cantidad total de 10463 g de óxido de propileno se dosificó en el intervalo de 5,5 horas. La cantidad total de dióxido de carbono ascendía a 670 g. Una vez concluida la reacción se descomprimió el reactor. El producto se destiló a 160°C/50 mbar 3 horas con nitrógeno.

Pesada: 16,4 kg

10 Datos de producto:

OHZ = 47,0 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C) = 936 mPas

Contenido en carbonato del polioliol de polietercarbonato:

a) referido a la molécula total: 3,5 % en peso,

15 b) referido a la parte polimerizada sin polioliol iniciador: 4,9 % en peso,

GPC: Mn = 3851 g/mol; P<sub>D</sub> = 1,72.

A partir de la analítica de producto crudo se pudo determinar el contenido en propileno en el producto crudo.

Contenido en carbonato de propileno: 2,2 % en peso.

#### Ejemplo 4:

20 Obtención de un polioliol de polietercarbonato (110°C, 3,0-8,0 bar) con bloque terminal de óxido de propileno y funcionalidad de 2,75

En un reactor de presión de 20 l se secaron 5939 g de polioliol iniciador (polieterpolioliol basado en glicerina/dietilenglicol 3/1, OHZ = 141 mg de KOH/g) y 61 g de una suspensión al 5,7 % de un catalizador DMC en polioliol iniciador a 130°C 2 horas bajo vacío (20 mbar). Después se enfrió la mezcla a 110°C. A una velocidad de dosificación de 1,5 kg/h se dosificaron 450 g de óxido de propileno desde vacío, y después se detuvo la dosificación. Tras el activado del catalizador se dosificó dióxido de carbono, hasta que la presión de reactor había aumentado a 3,0 bar (3 minutos). Tras 15 minutos se dosificó adicionalmente óxido de propileno. La dosificación de óxido de propileno se aumentó sucesivamente de 1,0 kg/h a 4,0 kg/h, procurándose por medio de ATR-FTIR que la concentración de óxido de propileno libre no sobrepasara un 5 %. Simultáneamente se aumentó la presión total de 3,0 bar a 8,0 bar mediante dosificación de dióxido de carbono en el intervalo de 2,5 horas por medio de la válvula de regulación de dióxido de carbono. Después de haber dosificado 8600 g de óxido de propileno se detuvo la dosificación de dióxido de carbono sin interrumpir la dosificación de óxido de propileno. La cantidad total de 10463 g de óxido de propileno se dosificó en el intervalo de 5,5 horas. La cantidad total de dióxido de carbono ascendía a 1391 g. Una vez concluida la reacción se descomprimió el reactor. El producto se destiló a 120°C/50 mbar 2 horas con nitrógeno.

35 Pesada: 17,1 kg

Datos de producto:

OHZ = 45,2 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C) = 1534 mPas

Contenido en carbonato del polioliol de polietercarbonato:

40 a) referido a la molécula total: 6,3 % en peso,

b) referido a la parte polimerizada sin polioliol iniciador: 9,1 % en peso,

GPC:  $M_n = 3543 \text{ g/mol}$ ;  $P_D = 1,63$ .

A partir de la analítica de producto crudo se pudo determinar el contenido en propileno en el producto crudo.

Contenido en carbonato de propileno: 2,3 % en peso.

#### Ejemplo 5:

- 5 Obtención de un polioli de polietercarbonato (110°C, 3,0-8,0 bar) con bloque terminal de óxido de propileno y una funcionalidad de 2,0

En un reactor de presión de 20 l se secaron 3732 g de polioli iniciador (óxido de homo-polipropileno, OHZ = 250 mg de KOH/g) y 68 g de una suspensión al 5,1 % de un catalizador DMC en polioli iniciador a 130°C 2 horas bajo vacío (20 mbar). Después se enfrió la mezcla a 110°C. A una velocidad de dosificación de 1,5 kg/h se dosificaron 500 g de óxido de propileno desde vacío, y después se detuvo la dosificación. Tras el activado del catalizador se dosificó dióxido de carbono, hasta que la presión de reactor había aumentado a 3,0 bar (3 minutos). Tras 15 minutos se dosificó adicionalmente óxido de propileno. La dosificación de óxido de propileno se aumentó sucesivamente de 1,0 kg/h a 4,0 kg/h, procurándose por medio de ATR-FTIR que la concentración de óxido de propileno libre no sobrepasara un 5 %. Simultáneamente se aumentó la presión total de 3,0 bar a 8,0 bar mediante dosificación de dióxido de carbono en el intervalo de 3 horas por medio de la válvula de regulación de dióxido de carbono. Después de haber dosificado 10500 g de óxido de propileno se detuvo la dosificación de dióxido de carbono sin interrumpir la dosificación de óxido de propileno. La cantidad total de 11876 g de óxido de propileno se dosificó en el intervalo de 4,5 horas. La cantidad total de dióxido de carbono ascendía a 1497 g. Una vez concluida la reacción se descomprimió el reactor. El producto se destiló a 160°C/50 mbar 2 horas con nitrógeno.

- 20 Pesada: 16,1 kg

Datos de producto:

OHZ = 53,9 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C) = 793 mPas

Contenido en carbonato del polioli de polietercarbonato:

- 25 a) referido a la molécula total: 6,9 % en peso,  
b) referido a la parte polimerizada sin polioli iniciador: 8,8 % en peso,

GPC:  $M_n = 2107 \text{ g/mol}$ ;  $P_D = 1,60$ .

A partir de la analítica de producto crudo se pudo determinar el contenido en propileno en el producto crudo.

Contenido en carbonato de propileno: 2,6 % en peso.

- 30 Obtención de espumas blandas de poliuretano

Ejemplos comparativos 1 y ejemplos 6 a 8

Los productos de partida citados en la tabla 1 se hicieron reaccionar en las proporciones cuantitativas indicadas en la tabla 1.

- 35 Todos los componentes, excepto el Lupranat® T80 A se reunieron en primer lugar mediante mezclado intensivo para dar un componente de polioli. Después se añadió el Lupranat® T80 A bajo agitación, y se vertió la mezcla de reacción en un molde abierto, donde espumó para dar espuma de poliuretano. Los valores característicos de las espumas obtenidas se indican en la tabla 1.

Los siguientes valores característicos se han determinado según las citadas normas, instrucciones de trabajo y ensayo:

- 40                                      Peso volumétrico en  $\text{kg/m}^3$                                       DIN EN ISO 845

	Permeabilidad al aire en dm <sup>3</sup> /min	DIN EN ISO 7231
	Dureza al recalado, 40 % de conformado en kPa	DIN EN ISO 2439
	Dureza de impresión, 40 % de conformado	DIN EN ISO 2439
	Dilatación en % tras	DIN EN ISO 1798
5	Resistencia a la tracción en kPa	DIN EN ISO 1798
	Elasticidad de rebote en %	DIN EN ISO 8307
	Deformación por presión permanente en %	DIN EN ISO 3386
	Almacenaje térmico en húmedo	DIN EN ISO 2240
	Wet-Compression-Set	instrucción de trabajo AA U 10-131-041 del 06.02.02
10	FOG en ppm	VDA 278
	VOC en ppm	VDA 278

La determinación de Wet-Compression-Set se efectuó según la instrucción de trabajo AA U10-131-041 del 06.02.02.

15 Por medio de pie de rey, o bien palpador de medida, se determina la altura de un punto marcado previamente de las probetas de espuma de dimensiones 50 mm x 50 mm x 25 mm. A continuación se colocan las probetas entre dos placas de presión y se comprimen mediante piezas distanciadoras de 7,5 mm a esta altura por medio del dispositivo de sujeción.

20 El almacenaje en armario climatizado a 50°C y un 95 % de humedad relativa del aire comienza inmediatamente tras la sujeción. Tras 22 horas se eliminan las probetas de espuma lo más rápidamente posible del dispositivo de sujeción, y se almacenan provisionalmente en una superficie con conducto térmico reducido (comprimido) para la descompresión en clima normalizado 30 min. A continuación se determina la altura residual en el punto marcado con el mismo medio de medida.

El Wet-Compression-Set se refiere al conformado y se calcula como sigue:

$$\text{Wet-Compression-Set} = (h_0 - h_R) * 100 / (h_0 - 7,5 \text{ mm}) \text{ en \%}$$

25  $h_0$  altura original en mm

$h_R$  altura de probeta en mm

Determinación de la adherencia se efectuó según la instrucción de trabajo AA U-10-131-039 del 31.01.2002.

30 Para la medida de la adherencia se dotaron de revestimiento ignífugo muestras de espuma (1,5 m x 100 mm x 5 mm) del ejemplo comparativo 1 y del ejemplo 6 - 8 en una instalación de forrado de laboratorio, colocado de un lado, con velocidad de forrado regular, quemador de viga de gas propano y unidad de mezclado y dosificación para mezcla de gas de combustión de aire, de Maria Heller, Labortechnik, 67112 Mutterstadt, bajo condiciones análogas con un tejido plano de poliéster textil. La velocidad de forrado ascendía respectivamente a 15 m/min. La medida de la adherencia tras 24 horas se efectúa según la instrucción de trabajo AA U-10-131-039.

35 El método sirve para la determinación de la adherencia de probetas extraídas de espumas de poliuretano revestidas, por ejemplo con lámina o material. La adherencia sirve para la valoración del comportamiento de peladura de las capas compuestas. Se obtiene 1 probeta por dirección de material, con las dimensiones anchura 50 mm x longitud 300 mm x grosor max. 15 mm. A continuación se disuelve el material por el lado estrecho a una longitud de aproximadamente 40 mm.

El almacenaje, o bien control, se efectúa según clima normalizado DIN 50014-23/50-2.

Puesta en práctica

5 Equipado de la máquina de ensayo universal para la determinación de la adherencia, es decir, incorporación del dispositivo de sujeción. AUFUF de la correspondiente prescripción de ensayo Zwick, posicionado de travesaño, control de la velocidad de ensayo de 125 mm/min. La espuma de probeta se sujeta en el travesaño móvil y el material desprendido en el travesaño rígido. El material superior se pela a lo largo de un tramo de al menos 100 mm.

Cálculo

10 Los resultados aislados de los valores de pico de fuerza, despreciando el primer cuarto de tramo de ensayo, se anotan en el informe de ensayo por dirección de material con ayuda de la instalación de EDV como resultados de ensayo en N/50 mm con un decimal. Por lo demás se indica la posición del punto de ruptura como sigue.

\* rotura antes del tramo de 100 mm, es decir, la espuma se raja = si

\* sin rotura antes del tramo de 100 mm, es decir, la espuma se desprendió uniformemente del material soporte

Componente A	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Lupranol® 2084	100,00			
Poliol de polietercarbonato del ejemplo 1		100,00		
Poliol de polietercarbonato del ejemplo 3			100,00	
Poliol de polietercarbonato del ejemplo 4				100,00
Lupragen® N 201	0,075	0,075		
Lupragen® N 206	0,025	0,025		
DABCO® NE 500			0,32	0,32
Tegostab® B 4900	1,00	1,00	1,00	1,00
Kosmos 29	0,20	0,22		
Kosmos® EF/ Kosmos® 54 - 3 : 1			0,60	0,60
Agua	3,80	3,80	2,30	2,30
Componente B				
LupranatT80A-Indice	113	113	110	110
Espumado				
Tiempo de iniciación en s	14	21	20	21
Tiempo de gelificación en s	96	126	125	122
Componente A	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Tiempo de ascenso en s	113	136	132	133

ES 2 366 931 T3

Descripción	Se vacía ligeramente	Apenas se vacía	Se vacía ligeramente	Se vacía ligeramente
Mecánica				
Dureza de impresión B 40 % en N	203	189	156	166
Peso volumétrico en kg/m <sup>3</sup>	28,5	29,5	38	38,2
Dureza al recalcado 40 % en kPa	5,6	6,0	4,1	4,3
Deformación residual por compresión en %	2,7	2,2	4,3	4,2
Deformación residual por compresión tras almacenaje térmico en húmedo en %	6,2	7,7	7,1	9,2
Wet Compression Set en %	7,1	8,3	8,3	11,3
Resistencia a la tracción en kPa	78	79	68	69
Alargamiento de rotura en %	81	77	102	104
Elasticidad de rebote en %	43	36	30	28
LDL en dm <sup>3</sup> /min	91	108	90	70
Revestimiento ignífugo				
Adherencia en N/50 mm	Sin adherencia	9,0	5,2	8,1
Rotura cohesiva	no	si	no	si
Emisión				
FOG en ppm	109	118	112	124
VOC en ppm	448	76	68	87

Explicaciones a la tabla

- 5 Lupranol® 2084: Lupranol 2084 es un polieterpoliol basado en glicerina/dietilenglicol (3/1) de BASF AG con grupos terminales hidroxilo predominantemente secundarios, obtenido por medio de catálisis DMC con un índice de hidroxilo de 48 mg de KOH/g y una viscosidad a 25°C de 600 mPa.s,
- Lupragen®N201: 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano (33 %) en dipropilenglicol (67 %), (BASF AG),
- Lupragen®N206: bis-(2-dimetilaminoetil)éter (70 %) en dipropilenglicol (30 %), (BASF AG),
- DABCO®NE500: catalizador de amina incorporable (Air Products)
- Kosmos® 29: sal de estaño II de ácido etilhexanoico (Degussa AG)
- 10 Kosmos®EF y 54catalizadores de estaño, o bien cinc incorporables (Degussa AG)
- Tegostab®B4900: estabilizador de silicona (Degussa AG)
- Lupranat®T80A: mezcla de diisocianato de 2,4-/2,6-toluileno en proporción 80 : 20 (BASF AG)

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano mediante reacción de

a) poliisocianatos con

b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, en presencia de

5 c) agentes propulsores,

caracterizado porque el componente b) contiene al menos un poliol de polietercarbonato bi), obtenible mediante adición de dióxido de carbono y óxidos de alqueno a sustancias iniciadoras con H funcionales bajo empleo de catalizadores de DMC, que posee una funcionalidad de al menos 2, un índice de hidroxilo en el intervalo de 10 a 500 mg de KOH/g, y un contenido de dióxido de carbono incorporado en forma de unidades carbonato de al menos un 2 % en peso.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol de polietercarbonato bi) presenta una funcionalidad de 2 a 8.

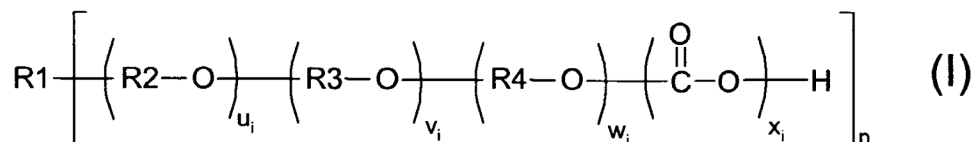
3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sustancias iniciadoras para la obtención de polioles de polietercarbonato bi) se emplean dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, aceite de ricino, grasas y aceites hidroxifuncionalizados y/o glicerina.

15

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol de polietercarbonato bi) contiene un 2 - 25 % en peso de dióxido de carbono, un 0 - 40 % en peso de óxido de etileno y un 35 - 98 % en peso de óxido de propileno, referido respectivamente al peso de carbonato de poliéter.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carbonato de poliéter bi) presenta una estructura de la fórmula general (I),

20



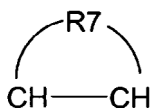
con

R1 resto de sustancia iniciadora sin los átomos de H activos para la alcoxilación,

R2 CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>,

25 R3 CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>),

R4 CH<sub>2</sub>-CH(R5), CH(R6)-CH(R6), CH<sub>2</sub>-C(R6)<sub>2</sub>, C(R6)<sub>2</sub>-C(R6)<sub>2</sub>,



CN<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-R8, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CH-CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>,

30

resto de molécula de grasos o aceites mono- o poliepoxiados como mono-, di- y triglicéridos, resto de molécula de ácidos grasos mono- o poliepoxiados o sus ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono,

R5 resto alquilo con 2 a 24 átomos de carbono, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

R6 resto alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

R7 resto alquilo con 3 a 6 átomos de carbono, que está dispuesto linealmente,

R8 OH, Cl, OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, O-CH=CH<sub>2</sub>, y

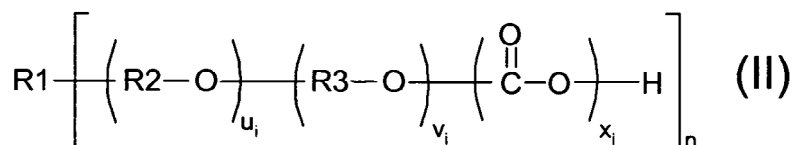
u<sub>i</sub>, v<sub>i</sub>, w<sub>i</sub> números enteros de 0 - 400; con al menos uno de los índices u<sub>i</sub>, v<sub>i</sub> o w<sub>i</sub> ≥ 1;

5 x<sub>i</sub> número entero de 1 a 100; siendo válido adicionalmente que en la fórmula general (I) para polioles de polietercarbonato bi) no se presentan enlaces -C(=O)-O-C(=O)-O- (enlace carbonato-carbonato), ni un enlace -C(=O)-OH en el extremo de cadena.

n número entero de 2 a 100, preferentemente de 2 a 8, de modo especialmente preferente 2 a 4, en especial 2 y 3,

i número entero con i = 1 a n.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carbonato de poliéter bi) presenta una estructura de la fórmula general (II)



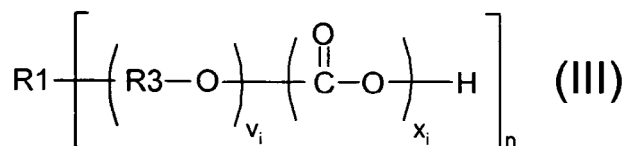
teniendo R1, R2 y R3 el mismo significado que en la fórmula (I), y siendo

u<sub>i</sub>, v<sub>i</sub> números enteros de 0 - 400; con al menos u<sub>i</sub> o v<sub>i</sub> ≥ 1;

15 x<sub>i</sub> número entero de 1 a 100; siendo válido adicionalmente que en la fórmula general (II) para polioles de polietercarbonato bi) no se presenta un enlace -C(=O)-O-C(=O)-O- (enlace carbonato-carbonato) ni un enlace -C(=O)-OH en el extremo de cadena,

n número entero de 1 a 100, preferentemente de 2 a 8, de modo especialmente preferente 2 a 4, en especial 2 y 3.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carbonato de poliéter bi) presenta una estructura de la fórmula general (III)



teniendo R1 y R3 el mismo significado que en la fórmula (I), y siendo

v<sub>i</sub> número entero de 0 - 400;

25 x<sub>i</sub> número entero de 1 a 100; siendo válido adicionalmente que en la fórmula general (III) para polioles de polietercarbonato no se presentan enlaces -C(=O)-O-C(=O)-O- (enlace carbonato-carbonato), ni un enlace C(=O)-OH en el extremo de cadena;

n número entero de 2 a 100, preferentemente de 2 a 8, de modo especialmente preferente 2 a 4, en especial 2 y 3; y

i número entero con i = 1 a n.

30 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianatos a) se emplean diisocianato de toluileno, diisocianato de difenilmetano, o mezclas de diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polimetilenoipolifenileno.

9.- Espumas blandas de poliuretano, obtenibles según una de las reivindicaciones 1 a 9.