

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 320**

51 Int. Cl.:  
**C08G 65/10** (2006.01)  
**C08G 65/30** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00953196 .3**  
96 Fecha de presentación: **23.08.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1208132**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.05.2002**

54 Título: **POLIETERALCOHOLES.**

30 Prioridad:  
**31.08.1999 DE 19941242**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2011**

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

72 Inventor/es:  
**HARRE, Kathrin; LORENZ, Reinhard;**  
**GROSCH, Georg, Heinrich; ERBES, Jörg;**  
**JUNGE, Dieter; BAUER, Stephan;**  
**BAUM, Eva y OSTROWSKI, Thomas**

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

**ES 2 368 320 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

## Polieteralcoholes

La invención se refiere a polieteroles, a su producción así como a su uso para la producción de poliuretanos.

5 Los polieteralcoholes se utilizan en grandes cantidades para la producción de poliuretanos. Su producción tiene lugar en su mayor parte mediante la adición catalítica de óxidos de alquileo inferiores, en particular óxido de etileno y óxido de propileno, a iniciadores H-funcionales. Como catalizadores se usan en su mayor parte sales o hidróxidos metálicos básicos, teniendo la mayor importancia práctica el hidróxido de potasio.

10 Durante la síntesis de polieteralcoholes con cadenas largas e índices de hidroxilo de desde aproximadamente 26 hasta aproximadamente 60 mg de KOH/g, tal como se utilizan especialmente para la producción de espumas blandas de poliuretano, se producen, en el caso de un crecimiento de cadena progresivo, reacciones secundarias, que conducen a alteraciones en la estructura de cadena. Estos productos secundarios se denominan componentes insaturados y conducen a un empeoramiento de las propiedades de los materiales de poliuretano resultantes. En particular, estos componentes insaturados, que presentan una funcionalidad OH de 1, tienen las siguientes consecuencias:

- 15
- Son volátiles debido a su peso molecular en parte muy reducido y aumentan así el contenido total en componentes volátiles en el poliéter-poliol y en los poliuretanos producidos a partir del mismo, en particular espumas blandas de poliuretano.
  - Actúan en la producción del poliuretano como reactivos de terminación de cadena, porque retardan o reducen la reticulación del poliuretano o la construcción del peso molecular del poliuretano.

20 Por tanto es técnicamente muy deseable, evitar los componentes insaturados tanto como sea posible.

Una manera para la producción de polieteralcoholes con un contenido reducido en componentes insaturados es el uso de catalizadores de cianuro multimetálico, en su mayor parte hexacianometalatos de zinc, como catalizadores de alcoxilación. Hay una gran cantidad de documentos en los que se describe la producción de polieteralcoholes por medio de catalizadores de este tipo. Así se describe en los documentos DD-A-203 735 y DD-A-203 734 la producción de polieteralcoholes usando hexacianocobaltato de zinc. Mediante el uso de catalizadores de cianuro multimetálico puede reducirse el contenido en componentes insaturados en el poliéter-poliol hasta aproximadamente de 0,003 a 0,009 meq./g (en la catálisis convencional con hidróxido de potasio se encuentran cantidades aproximadamente 10 veces mayores (aproximadamente de 0,03 a 0,08 meq./g)).

30 También se conoce la producción de los catalizadores de cianuro multimetálico. Habitualmente tiene lugar la producción de estos catalizadores haciéndose reaccionar disoluciones de sales metálicas, tales como cloruro de zinc, con disoluciones de cianometalatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como hexacianocobaltato de potasio. A la suspensión de precipitación que se genera se le añade por regla general inmediatamente tras la operación de precipitación un componente miscible con agua, que contiene heteroátomos. Este componente puede estar ya presente también en una o en ambas disoluciones de educto. Este componente miscible con agua, que contiene heteroátomos, puede ser, por ejemplo, un éter, poliéter, alcohol, cetona o una mezcla de los mismos. Procedimientos de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos US 3.278.457, US 3.278.458, US 3.278.459, US 3.427.256, US 3.427.334 y US 3.404.109.

40 Un problema en el uso de polieteralcoholes, que se produjeron por medio de catalizadores de cianuro multimetálico, consiste en que estos polioles se comportan durante la producción de los poliuretanos de manera diferente a los polieteralcoholes, que se produjeron con las mismas sustancias utilizadas, pero usando hidróxidos de metales alcalinos como catalizadores. Estos efectos se muestran en particular en los polieteralcoholes, cuyas cadenas están formadas por varios óxidos de alquileo.

45 Así se ha demostrado que los polieteralcoholes con un bloque de extremo estadístico de óxido de propileno y óxido de etileno, que se produjeron por medio de cianuros multimetálicos como catalizadores, presentan una reactividad claramente mayor que los polieteralcoholes de misma estructura, que se produjeron por medio de hidróxido de potasio como catalizador. Esta reactividad aumentada, que se debe a un mayor contenido en grupos hidroxilo primarios, es muy molesta para la mayoría de las aplicaciones de los polieteralcoholes de este tipo.

50 Así se describe en el documento WO 97/27.236 (EP 876.416) un polieteralcohol para su utilización en espumas blandas altamente elásticas, que está compuesto por un bloque interno de óxido de propileno, que comprende como máximo el 35% en peso de la cantidad de óxido de alquileo total, y uno o varios bloques externos de óxido de etileno y óxido de propileno con un contenido de al menos el 2% en peso de óxido de etileno, catalizándose el

bloque interno al menos parcialmente y los bloques externos completamente por medio de catalizadores de cianuro multimetálico. Sin embargo, los polieteralcoholes de este tipo, tal como se expone, son esencialmente más reactivos que los polieteralcoholes catalizados básicamente, habituales en el mercado, y por consiguiente no pueden incorporarse sin más en sistemas de poliuretano.

- 5 Los problemas expuestos se muestran especialmente en espumas de poliuretano, en particular en espumas blandas, y de la manera más clara en espumas blandas de bloques. En particular se producen formaciones de grietas en la espuma y un empeoramiento de las propiedades mecánicas de las espumas.

10 Una posibilidad de eliminar estas carencias, consiste en una modificación de los porcentajes de los óxidos de alquileo usados en la producción de los polieteralcoholes. Sin embargo, en este caso las posibilidades de variación son sólo reducidas, dado que una modificación de este tipo provocaría problemas en el ajuste de las propiedades de la espuma, que en su mayor parte no son deseados. Las modificaciones en la formulación de los poliuretanos, con las que puede compensarse la reactividad modificada de los polieteralcoholes, también están asociadas en la mayoría de los casos con efectos negativos en las propiedades de la espuma.

15 Una posibilidad adicional de eliminar estas carencias se propone en el documento EP-A-654 056, añadiendo a los polieteralcoholes producidos por medio de catalizadores de cianuro multimetálico tras la eliminación del catalizador óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y/u óxidos e hidróxidos de metales alcalinotérreos en una cantidad de desde 0,5 hasta 10 ppm.

20 Sin embargo, se ha demostrado que los polieteralcoholes producidos por medio de catalizadores de cianuro multimetálico, a los que se les añadieron los compuestos descritos en el documento EP-A-654 056, no pueden utilizarse para la producción de plásticos celulares blandos de poliuretano. En particular los plásticos celulares así producidos mostraron un mal comportamiento de endurecimiento con una marcada formación de grietas. Además los plásticos celulares blandos de este tipo presentan un grado de células abiertas insuficiente.

25 Sorprendentemente se encontró ahora que los polieteralcoholes, que se produjeron por medio de catalizadores de cianuro multimetálico, presentan la misma reactividad que los polieteralcoholes con los mismos porcentajes de óxido de etileno y óxido de propileno en la cadena de poliéter, que se catalizaron con hidróxido de potasio, cuando en el caso de los polieteralcoholes producidos por medio de catalizadores de cianuro multimetálico se incluye al final de la cadena de poliéter un bloque de óxido de propileno.

30 Por consiguiente son objeto de la invención polieteralcoholes con un peso equivalente superior a 500 g/mol que pueden producirse mediante la adición catalítica de óxido de etileno y óxido de propileno, caracterizados porque se utiliza como catalizador al menos un compuesto de cianuro multimetálico y se añade en el extremo de cadena un bloque de unidades de óxido de propileno.

35 También es objeto de la invención un procedimiento para la producción de polieteralcoholes con un peso equivalente superior a 500 g/mol mediante la adición catalítica de óxido de etileno y óxido de propileno, caracterizado porque se utiliza como catalizador al menos un compuesto de cianuro multimetálico y se añade en el extremo de cadena un bloque de un óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono, en particular óxido de propileno.

También es objeto de la invención un procedimiento para la producción de poliuretanos, preferiblemente plásticos celulares blandos de poliuretano, en particular espuma blanda en bloques, mediante la reacción de poliisocianatos con los polieteralcoholes según la invención, así como los poliuretanos producidos según este procedimiento.

40 En una forma de realización preferida de la presente invención el bloque de extremo de un óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono, en particular óxido de propileno, contiene una cantidad de desde el 2 hasta el 50% en peso, preferiblemente del 2 hasta el 20% en peso y de manera especialmente preferible del 5 al 15% en peso de unidades de óxido de alquileo, en cada caso con respecto a la masa total del polieteralcohol.

45 Los polieteralcoholes según la invención presentan un contenido en grupos hidroxilo secundarios de preferiblemente al menos el 80%, de manera especialmente preferible al menos el 90% y en particular al menos el 95%, en cada caso con respecto a la cantidad total de los grupos hidroxilo. El contenido en porcentajes insaturados se encuentra preferiblemente por debajo de 0,015 meq./g. El valor se determinó de manera titrimétrica a través del índice de yodo según la norma de ensayo de BASF Schwarzheide GmbH PPU 00/03-12.

50 La adición del bloque de extremo de óxidos de alquileo con al menos tres átomos de carbono, en particular óxido de propileno, puede tener lugar según diferentes posibilidades. Así es posible producir polieteralcoholes con una disposición en bloques pura de los óxidos de alquileo. En el caso de esta variante de procedimiento se dosifica en cada caso sólo un óxido de alquileo a la vez, después el siguiente, y etcétera. Como último bloque se añade a este respecto según la invención un bloque de óxido de propileno puro.

5 En una variante preferida adicional se añade a la sustancia de partida en primer lugar dado el caso un bloque de óxido de alquileno puro, preferiblemente óxido de propileno, a continuación tiene lugar la dosificación de una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno, siendo la razón de óxido de etileno y óxido de propileno variable a lo largo del tiempo de la dosificación o permaneciendo preferiblemente constante, y en el extremo de la dosificación de óxido de alquileno tiene lugar según la invención la adición de un bloque de óxido de propileno puro.

En una variante preferida adicional se añade también preferiblemente en primer lugar dado el caso un bloque de óxido de alquileno puro, preferiblemente óxido de propileno, y después igualmente una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno, reduciéndose el porcentaje del óxido de etileno en la mezcla en el transcurso de la dosificación, hasta que al final de la dosificación ya sólo se dosifica óxido de propileno.

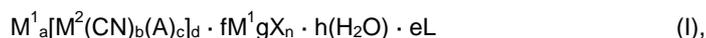
10 También es posible añadir al bloque de extremo de al menos un óxido de alquileno con al menos tres átomos de carbono cantidades reducidas de óxido de etileno, si con ello no se perjudican las propiedades de los polieteralcoholes según la invención. Por cantidades reducidas se entiende en este sentido un porcentaje de como máximo el 5% en peso, preferiblemente como máximo el 2% en peso, en cada caso con respecto al peso del bloque de extremo.

15 Como óxido de alquileno con como máximo 3 átomos de carbono se utiliza en particular óxido de propileno. Compuestos preferidos adicionales son óxido de butenilo, óxido de estireno o también aceites grasos epoxidados, tales como aceite de soja epoxidado. Los compuestos mencionados pueden utilizarse individualmente o en forma de mezclas aleatorias entre sí.

20 Los polieteralcoholes según la invención tiene en su mayor parte una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4 y en particular de 2 a 3 y un peso equivalente superior a 500 g/mol. Como sustancias de partida se utilizan como sustancias de partida de funcionalidad superior en particular alcoholes sacáricos, por ejemplo sorbitol, hexitol y sacarosa, sin embargo en su mayor parte agua o alcoholes bi- y/o trifuncionales, o bien como sustancia individual o bien como mezcla de al menos 2 de las sustancias de partida mencionadas. Ejemplos de sustancias de partida bifuncionales son etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol. Ejemplos de sustancias de partida trifuncionales son trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerina. Las sustancias de partida también pueden utilizarse en forma de alcoxilatos, en particular aquellos con un peso molecular PM en el intervalo de desde 62 hasta 15000 g/mol. Estos alcoxilatos pueden producirse en una etapa de procedimiento separada, pudiendo utilizarse para su producción también otros catalizadores distintos de los compuestos de cianuro multimetálico, por ejemplo hidróxidos alcalinos. En el caso del uso de hidróxidos alcalinos para la producción de los alcoxilatos es necesario eliminar el catalizador casi completamente, dado que los hidróxidos alcalinos pueden desactivar los catalizadores de cianuro multimetálico. La ventaja del uso de alcoxilatos como sustancias de partida radica en un inicio más rápido de la reacción, desventajosa es la introducción de una etapa de procedimiento adicional así como, tal como se expuso, dado el caso la purificación costosa del alcoxilato.

35 Al inicio de la conversión se coloca previamente la sustancia de partida y, siempre que sea necesario, se eliminan el agua y otros compuestos fácilmente volátiles. Esto tiene lugar en su mayor parte mediante destilación, preferiblemente a vacío. A este respecto el catalizador puede estar ya presente en la sustancia de partida, sin embargo, también es posible no añadir el catalizador hasta tras el tratamiento de la sustancia de partida. En el caso de la variante mencionada en último lugar se somete el catalizador a una carga térmica menor. Antes de la dosificación de los óxidos de alquileno es habitual inertizar el reactor, para evitar reacciones no deseadas de los óxidos de alquileno con oxígeno. Después tiene lugar la dosificación de los óxidos de alquileno, realizándose la adición del modo descrito anteriormente. La adición de los óxidos de alquileno tiene lugar en su mayor parte a presiones en el intervalo de 0,01 bar y 10 bar y temperaturas en el intervalo de desde 50 hasta 200°C, preferiblemente de 90 a 150°C. Se ha demostrado que la velocidad con la que se dosifican los óxidos de alquileno, influye igualmente en la reactividad de los polieteralcoholes que se generan. Cuanto más rápidamente se dosifiquen los óxidos de alquileno, mayor es la reactividad de los polieteralcoholes resultantes.

Los catalizadores de cianuro multimetálico utilizados para el procedimiento según la invención tienen en su mayor parte la fórmula general (I)



en la que

50  $M^1$  significa un ion metálico, seleccionado del grupo que contiene Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Al<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, W<sup>4+</sup>, W<sup>6+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>,

$M^2$  significa un ion metálico, seleccionado del grupo que contiene Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Ir<sup>3+</sup>

y M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> son iguales o diferentes,

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

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

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

así como

a, b, c, d, g y n se seleccionan de tal manera que se garantiza la neutralidad eléctrica del compuesto, y

10 e significa el índice de coordinación del ligando,

f significa un número fraccionado o entero superior o igual a 0

h significa un número fraccionado o entero superior o igual a 0.

15 La producción de estos compuestos tiene lugar según procedimientos conocidos en general, combinando la disolución acuosa de una sal metálica soluble en agua con la disolución acuosa de un compuesto de metalato de hexaciano, en particular de una sal o de un ácido, y añadiéndole a esto durante o tras la combinación un ligando soluble en agua.

El catalizador se utiliza en su mayor parte en una cantidad inferior al 1% en peso, preferiblemente en una cantidad inferior al 0,5% en peso, de manera especialmente preferible en una cantidad inferior a 1000 ppm y en particular en una cantidad inferior a 500 ppm, en cada caso con respecto al peso del polieteralcohol.

20 Para el procedimiento según la invención se utilizan preferiblemente catalizadores de cianuro multimetálico, que se producen mediante la combinación de la sal metálica y el hidrácido de metalato de ciano según el documento EP-A-862.947. Además se prefieren catalizadores de cianuro multimetálico, que contienen acetato, formiato o propionato, muestran un patrón de difracción de rayos X, tal como se representa en el documento DE 97.42.978, o cristalizan para dar una estructura monoclinica.

25 Estos catalizadores de cianuro multimetálico son cristalinos y tienen, en caso de que puedan producirse en una sola fase, una estequiometría estricta con respecto al componente de sal metálica y al de cianometal. Así, un catalizador de cianuro multimetálico producido según el documento DE 197.42.978, que contiene acetato y cristaliza para dar una estructura monoclina, tiene siempre una razón de zinc:cobalto de 2:1.

30 De estos catalizadores de cianuro multimetálico cristalinos se prefieren aquéllos que presenta una morfología en forma de placa. Una partícula se entiende entonces como en forma de placa cuando la anchura y la longitud de la partícula es más de cinco veces mayor que el grosor de la partícula.

35 Mediante el uso de catalizadores de cianuro multimetálico cristalinos y estequiométricos existe la ventaja en comparación con el uso de catalizadores de cianuro multimetálico amorfos y no estequiométricos, de que mediante la adaptación a medida de la estructura superficial y de los cuerpos sólidos pueden evitarse centros de polimerización activos no deseados, que pueden conducir, por ejemplo, a la formación de polioles de alto peso molecular.

40 La reacción puede realizarse de manera continua o discontinua. Tras la finalización de la conversión se eliminan los monómeros sin reaccionar y los compuestos fácilmente volátiles de la mezcla de reacción, habitualmente por medio de destilación. El catalizador puede permanecer en el polieteralcohol, sin embargo habitualmente se elimina, por ejemplo, por medio de filtración.

45 Tal como se expuso, los polieteralcoholes según la invención se hacen reaccionar preferiblemente con poliisocianatos para dar poliuretanos, preferiblemente para dar plásticos celulares de poliuretano y poliuretanos termoplásticos, en particular para dar plásticos celulares blandos de poliuretano. A este respecto los polieteralcoholes según la invención pueden utilizarse individualmente, como mezcla de al menos dos polieteralcoholes según la invención o en mezcla con otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos.

5 Como poliisocianatos se utilizan en este sentido todos los isocianatos con dos o más grupos isocianato en la molécula. A este respecto pueden usarse tanto isocianatos alifáticos, tales como diisocianato de hexametileno (HDI) o diisocianato de isoforona (IPDI), o preferiblemente isocianatos aromáticos, tales como diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI) o mezclas de diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polimetileno-poliifenileno (MDI bruto). También es posible utilizar isocianatos que se modificaron mediante la incorporación de grupos uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato, uretonimina y otros grupos, los denominados isocianatos modificados.

10 Como compuestos con al menos dos grupos reactivos con grupos isocianato, que se utilizan en mezcla con los polieteralcoholes según la invención, pueden usarse aminas, mercaptanos, sin embargo preferiblemente polioles. Entre los polioles tienen la mayor importancia industrial los poliéter-polioles y los poliéster-polioles. Los poliéter-polioles utilizados para la producción de poliuretanos se producen en su mayor parte mediante la adición catalizada de manera básica de óxidos de alquileo, en particular óxido de etileno y/o óxido de propileno, a sustancias de partida H-funcionales. Los poliéster-polioles se producen en su mayor parte mediante la esterificación de ácidos carboxílicos polifuncionales con alcoholes polifuncionales.

15 A los compuestos con al menos dos grupos reactivos con grupos isocianato pertenecen también los alargadores de cadena y/o agente de reticulación, que dado el caso pueden utilizarse conjuntamente. A este respecto se trata de alcoholes y/o aminas al menos bifuncionales con pesos moleculares en el intervalo de desde 60 hasta 400.

20 Como agentes espumantes se utilizan en su mayor parte agua y/o compuestos gaseosos a la temperatura de reacción de la reacción de uretano, inertes con respecto a las sustancias de partida de los poliuretanos, los denominados agentes espumantes de acción física, así como mezclas de los mismos. Como agentes espumantes de acción física se utilizan hidrocarburos con de 2 a 6 átomos de carbono, hidrocarburos halogenados con de 2 a 6 átomos de carbono, cetonas, acetales, éteres, gases inertes tales como dióxido de carbono y/o gases nobles.

25 Como catalizadores se utilizan en particular compuestos de amina y/o compuestos metálicos, en particular sales de metales pesados y/o compuestos organometálicos. En particular se usan como catalizadores aminas terciarias conocidas y/o con compuestos metálicos orgánicos. Como compuestos metálicos orgánicos se tienen en cuenta, por ejemplo, compuestos de zinc, tales como, por ejemplo, sales de zinc(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de zinc(II), octoato de zinc(II), etilhexoato de zinc(II) y laurato de zinc(II) y la sales de dialquilzinc(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de dibutil-zinc, dilaurato de dibutil-zinc, maleato de dibutil-zinc y diacetato de dioctil-zinc. Como aminas orgánicas habituales para este fin se mencionan a modo de ejemplo: trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, tributilamina, dimetilbencilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexano-1,6-diamina, dimetilciclohexilamina, pentametildipropilentriamina, pentametildietilentriamina, 3-metil-6-dimetilamino-3-azapentol, dimetilaminopropilamina, 1,3-bisdimetilaminobutano, bis-(2-dimetilaminoetil) éter, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, 2-dimetilamino-etoxi-etanol, dimetiletanolamina, tetrametilhexametilendiamina, dimetilamino-N-metil-etanolamina, N-metilimidazol, N-formil-N,N'-dimetilbutilendiamina, N-dimetilaminoetilmorfolina, 3,3'-bis-dimetilamino-di-n-propilamina y/o 2,2'-dipiparazin-diisopropil éter, diazabicyclo-(2,2,2)-octano, dimetilpiperazina, N,N'-bis-(3-amino-propil)etilendiamina y/o tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, 4-cloro-2,5-dimetil-1-(N-metilaminoetil)-imidazol, 2-aminopropil-4,5-dimetoxi-1-metilimidazol, 1-amino-propil-2,4,5-tributilimidazol, 1-aminoetil-4-hexilimidazol, 1-aminobutil-2,5-dimetilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2-etil-4-metilimidazol, 1-(3-aminopropil)imidazol y/o 1-(3-aminopropil)-2-metilimidazol, preferiblemente 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano y/o imidazoles, de manera especialmente preferible 1-(3-amino-propil)imidazol, 1-(3-aminopropil)-2-metilimidazol y/o 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano. Los catalizadores descritos pueden utilizarse individualmente o en forma de mezclas.

Como sustancias auxiliares y/o aditivos se usan por ejemplo agentes de desmoldeo, retardadores de llama, colorantes, cargas y/o agentes de refuerzo.

45 En la técnica es habitual mezclar todas las sustancias utilizadas a excepción de los poliisocianatos para dar un denominado componente de polioliol y hacer reaccionar éste con los poliisocianatos para dar poliuretano.

La producción de los poliuretanos puede tener lugar según el procedimiento de una sola vez (*one shot*) o según el procedimiento del prepolímero. Los plásticos celulares blandos de poliuretano pueden ser tanto espumas en bloque como espumas con forma.

50 Una visión global de las sustancias utilizadas para la producción de poliuretanos así como los procedimientos aplicados para ello se encuentra por ejemplo en *Kunststoffhandbuch*, tomo 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag Múnich Viena, 1ª edición 1966, 2ª edición 1983 y 3ª edición 1993.

Sorprendentemente se ha demostrado que los polieteralcoholes según la invención se comportan en los sistemas de poliuretano como polieteralcoholes convencionales catalizados con hidróxidos alcalinos.

La procesabilidad de los polioles, que se produjeron por medio de catalizadores de cianuro multimetálico y que no presentan ningún bloque de extremo de óxido de propileno, es muy limitada, en particular en el caso del uso de estos polioles para la producción de plásticos celulares blandos de poliuretano, especialmente en el caso de la producción de plásticos celulares blandos en bloque. La alta reactividad de estos polioles no permite obtener plásticos celulares sin grietas y con un 100% de células abiertas, en particular plásticos celulares blandos en bloque. El aumento de la catálisis, en particular de la catálisis de zinc, durante la producción de espumas conduce a una reducción de la formación de grietas, pero al mismo tiempo disminuye enormemente el grado de células abiertas de los plásticos celulares, los plásticos celulares se encogen. Por tanto estos polioles no son adecuados para la producción de plásticos celulares blandos en bloque. Estas desventajas se superaron completamente con el uso de los polieteralcoholes según la invención.

La invención se explicará más detalladamente con los siguientes ejemplos.

### Ejemplo 1 (comparación)

Se realizó la síntesis en un autoclave con agitación 10-1 purificado y secado. Se añadieron a 50°C 211,6 g de un propoxilato de glicerina y óxido de propileno con un peso molecular PM de 400 g/mol al autoclave con agitación y se mezclaron con 0,8 g de un catalizador de cianuro multimetálico. Se inertizó el contenido de la caldera con nitrógeno y se trató en total durante 1,5 h a 110°C a vacío. A 125°C se añadieron 3,5 bar de nitrógeno y a continuación en el plazo de 5 h y 15 min. se dosificó una mezcla de 2018,1 g de óxido de propileno y 297,4 g de óxido de etileno. Se agitó durante 30 min. más y se desgasificó a 105°C y 9 mbar. El tratamiento final del polieteralcohol tuvo lugar mediante filtración. El polieteralcohol generado presentaba los siguientes valores:

Índice de hidroxilo: 35,2 mg de KOH/g;

Viscosidad a 25°C: 934 mPas;

Contenido en Zn/Co: 3/6 ppm;

Contenido en grupos hidroxilo primarios: 10% (determinado según la norma de ensayo de BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)

### Ejemplo 2

Se realizó la síntesis en un autoclave con agitación 10-1 purificado y secado. Se añadieron a 50°C 437,9 g de glicerina propoxilada con un peso molecular PM de 400 g/mol a la caldera de agitación y se mezclaron con 1,5 g de un catalizador de cianuro multimetálico. Se inertizó el contenido de la caldera con nitrógeno y se trató en total durante 1,5 h a 110°C a vacío. A 125°C se añadieron 3,5 bar de nitrógeno y a continuación en el plazo de 2 h y 44 min. se dosificó una mezcla de 3462,2 g de óxido de propileno y 585,4 g de óxido de etileno. Tras 10 min. de descanso se dosificaron 487,8 g de óxido de propileno. Se agitó durante 30 min. más y se desgasificó a 105°C y 9 mbar. El tratamiento final del polieteralcohol tuvo lugar mediante filtración. El polieteralcohol generado presentaba los siguientes valores:

Índice de hidroxilo: 34,2 mg de KOH/g;

Viscosidad a 25°C: 880 mPas;

Contenido en Zn/Co: 4/9 ppm;

Contenido en grupos hidroxilo primarios: 5% (determinado según la norma de ensayo de BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)

### Ejemplo 3 (comparación)

Se realizó la síntesis en un autoclave con agitación 20-1 purificado y secado. Se añadieron 2,0 kg de glicerina propoxilada con un peso molecular PM de 400 g/mol (L3300) así como 0,196 g de etilenglicol propoxilado con una masa molar de 250 g/mol a la caldera con agitación y se mezclaron con 19,2 g de catalizador de cianuro multimetálico. Se inertizó el contenido de la caldera con nitrógeno y se trató en total durante 1,5 h a 110°C a vacío. A 115°C se añadieron 3,5 bar de nitrógeno y a continuación se dosificaron en el plazo de 3,5 h en primer lugar 3,45 kg de óxido de propileno, a continuación 12,37 kg de una mezcla de 10,5 kg de óxido de propileno y 1,87 kg de óxido de etileno. Se agitó durante 0,6 h más y se desgasificó a 115°C y 9 mbar. El tratamiento final del polieteralcohol tuvo lugar mediante filtración. El polieteralcohol generado presentaba los siguientes valores:

Índice de hidroxilo: 47,4 mg de KOH/g;

Viscosidad a 25°C: 536 mPas;

Contenido en Zn/Co: 4/9 ppm;

5 Contenido en grupos hidroxilo primarios: 10% (determinado según la norma de ensayo de BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)

#### Ejemplo 4

10 Se realizó la síntesis en un autoclave con agitación 20-1 purificado y secado. Se añadieron 2,0 kg de una glicerina propoxilada con un peso molecular PM de 400 así como 0,196 g de etilenglicol propoxilado con una masa molar de 250 g/mol a la caldera con agitación y se mezclaron con 19 g de catalizador de cianuro multimetálico. Se inertizó el contenido de la caldera con nitrógeno y se trató en total durante 1,5 h a 110°C a vacío. A 115°C se añadieron 3,5 bar de nitrógeno y a continuación se dosificaron en el plazo de 3,5 h en primer lugar 3,45 kg de óxido de propileno, a continuación 12,1 kg de una mezcla de 10,2 kg de óxido de propileno y 1,9 kg de óxido de etileno. A continuación se añadieron 2,0 kg de óxido de propileno. Se agitó durante 0,6 h más y se desgasificó a 115°C y 9 mbar. El tratamiento final del producto tuvo lugar mediante filtración. El polieteralcohol generado presentaba los siguientes valores:

15 Índice de hidroxilo: 47,4 mg de KOH/g;

Viscosidad a 25°C: 578 mPas;

Contenido en Zn/Co: 22/55 ppm;

20 Contenido en grupos hidroxilo primarios: 5% (determinado según la norma de ensayo de BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)

Para la determinación de los grupos hidroxilo primarios se derivatizan los grupos hidroxilo del polieteralcohol con isocianato de tricloroacetilo y se mide este producto de reacción por medio espectroscopía de RMN. La medición tuvo lugar con un espectrómetro de RMN del tipo Bruker DPX 250. A este respecto los grupos hidroxilo primarios y secundarios muestran picos diferentes.

Tabla 1

<b>Ejemplo</b>		<b>Ejemplo comparativo 5</b>	<b>Ejemplo comparativo 6</b>	<b>Ejemplo 7</b>	<b>Ejemplo 8</b>	<b>Ejemplo 9</b>
<b>Componente A</b>	Índice OH [mg de KOH/g]	Cantidad [g]	Cantidad [g]	Cantidad [g]	Cantidad [g]	Cantidad [g]
Poliol A	48,3	1000	1000			
Poliol B	47,2			1000	1000	1000
Agua	6233	38	38	38	38	38
BF 2370	0	10	10	10	10	10
N 201:N206 - 3:1	526	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
K 29	0	2,0	2,5	2,0	2,5	3,4
Suma		1053,2	1053,7	1053,2	1053,7	1054,6
<b>Componente B</b>	NCO [%]	Cantidad [g]	Cantidad [g]	Cantidad [g]	Cantidad [g]	Cantidad [g]
Lupranat <sup>®</sup> T80 A	48,3	489,1	489,1	487,1	487,1	487,1
Índice		110	110	110	110	110
<b>Datos de ensayo</b>	Unidad					
Tiempo de inicio	[s]	9	9	9	9	9
Tiempo de fraguado	[s]	65	65	65	70	65

(continuación)

Ejemplo		Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Tiempo de subida	[s]	70	70	70	75	70
Altura de subida	[mm]	275	280	280	280	280
Altura de subida tras 5 min.	[mm]	270	275	275	275	275
Densidad bruta	[kg/m <sup>3</sup> ]	24,6	24,0	24,7	24,5	24,2
Dureza de aplastamiento al 40%	[kPa]	X	X	3,8	3,9	4,1
Resistencia a la tracción	[kPa]	X	X	67	71	78
Dilatación	[%]	X	X	128	124	120
Deformación residual por compresión al 50%	[%]	X	X	2,4	2,5	2,7
Elasticidad del rebote	[N]	X	X	47	49	49
Dureza de indentación	[%]	X	X	200	221	230
Permeabilidad del aire	[mmWs]	10	10	10	10	30
Aspecto		grietas Sn	grietas Sn	plástico celular homogéneo, de células finas	plástico celular homogéneo, de células finas	plástico celular homogéneo, de células finas
X – no pudieron determinarse valores						

### Ejemplos 5 a 7

#### 5 Producción de los productos de poliadición de poliisocianato

Se mezclaron intensamente las sustancias utilizadas expuestas en la tabla 1, a excepción del isocianato Lupranat<sup>®</sup> T80 A (BASF Aktiengesellschaft). Después se añadió el Lupranat<sup>®</sup> T80 A con agitación y se vertió la mezcla de reacción en un molde abierto (400 x 400 x 400 mm), donde se espumó para dar un plástico celular de poliuretano. Los valores de espumación así como las propiedades de las espumas de poliuretano generadas se exponen igualmente en la tabla 1.

10

## ES 2 368 320 T3

Poliol A:	Polieterol, según el ejemplo 3
Poliol B:	Polieterol, según el ejemplo 4
Lupragen <sup>®</sup> N201:	1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octano (33%) en dipropilenglicol (67%), (BASF Aktiengesellschaft)
Lupragen <sup>®</sup> N206:	Bis-(2-dimetilaminoetil) éter (70%) en dipropilenglicol (30%), (BASF Aktiengesellschaft)
Kosmus <sup>®</sup> 29:	Sal de zinc II del ácido etilhexanoico (Goldschmidt AG)
Tegostab <sup>®</sup> BF 2370:	Estabilizador de silicona (Goldschmidt AG)
Lupranat <sup>®</sup> T80:	Mezcla de 2,4-/2,6-diisocianato de toluileno (BASF Aktiengesellschaft)

<b>Método de ensayo</b>	<b>Norma de ensayo</b>
Densidad bruta	DIN 53420
Ensayo de tracción -Resistencia a la tracción -Dilatación	DIN 53571
Deformación residual por compresión	DIN 53572
Elasticidad del rebote	DIN 53573
Dureza de indentación	DIN 53576
Dureza al aplastamiento	DIN 53577

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de polieteralcoholes con un peso equivalente superior a 500 g/mol mediante la adición catalítica de óxido de etileno y óxido de propileno a sustancias de partida H-funcionales, caracterizado porque como catalizador se utiliza al menos un compuesto de cianuro multimetálico y en el extremo de cadena se añade un bloque de un óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono en la molécula.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el bloque de un óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono en la molécula contiene una cantidad de óxido de alquileo de desde el 2 hasta el 50% en peso con respecto a la masa total del polieteralcohol.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el bloque de un óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono en la molécula contiene una cantidad de óxido de alquileo de desde el 2 hasta el 20% en peso, con respecto a la masa total del polieteralcohol.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el bloque de un óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono en la molécula contiene una cantidad de óxido de alquileo de desde el 5 hasta el 15% en peso con respecto a la masa total del polieteralcohol.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como óxido de alquileo con al menos tres átomos de carbono en la molécula se utiliza óxido de propileno.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polieteralcohol presenta un contenido en grupos hidroxilo secundarios de al menos el 80%, con respecto a los grupos hidroxilo totales.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polieteralcohol presenta un contenido en grupos hidroxilo secundarios de al menos el 90%, con respecto a los grupos hidroxilo totales.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polieteralcohol presenta un contenido en grupos hidroxilo secundarios de al menos el 95%, con respecto a los grupos hidroxilo totales.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a la sustancia de partida se le añade en primer lugar un bloque de unidades de óxido de propileno, después una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno y después en el extremo de cadena un bloque de unidades de óxido de propileno.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno en el transcurso de la dosificación se reduce el porcentaje de óxido de etileno, hasta que al final de la dosificación se dosifica óxido de propileno puro.
11. Polieteralcoholes, que pueden producirse según una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Procedimiento para la producción de poliuretanos mediante la reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se utiliza al menos un polieteralcohol según la reivindicación 11.
13. Uso de polieteralcoholes según la reivindicación 11 para la producción de poliuretanos.
14. Poliuretanos, en particular plásticos celulares blandos de poliuretano, que pueden producirse según la reivindicación 12.