(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 523 751**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2010** **E 10752339 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014** **EP 2475700**

(54) Título: **Procedimiento para preparar una espuma de poliuretano**

(30) Prioridad:

07.09.2009 EP 09169634

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.12.2014

(73) Titular/es:

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel Van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL

(72) Inventor/es:

VAN EETVELDE, ELS;
ELEVELD, MICHIEL BAREND;
MINEUR, WALTHERUS PETRUS CASPARUS;
SWAN, CHRISTOPHE MARTIN y
TAN, TIEW IMM

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 523 751 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

Procedimiento para preparar una espuma de poliuretano

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano en el que se hacen reaccionar un poliéter-poliol y un poliisocianato en presencia de un agente de soplado, y a una espuma de poliuretano que se puede obtener mediante dicho procedimiento y a un artículo conformado que comprende la espuma.

Los poliéter-polioles se usan comúnmente para la fabricación de espumas de poliuretano, tales como espumas de poliuretano flexibles. Las espumas de poliuretano flexibles son ampliamente utilizadas en numerosas aplicaciones. Muchos sectores de la aplicación son la industria automovilística y aeronáutica, muebles tapizados y artículos técnicos. Por ejemplo, los asientos enteros de espuma, cojines superiores para los asientos y sujeciones para la espalda y la cabeza, todos hechos de espuma de poliuretano flexible, son ampliamente usados en coches y aviones. Otras aplicaciones incluyen el uso de espuma de poliuretano flexible como soportes de alfombras, ropa de cama y colchones, monturas de asiento de espuma para motocicletas, juntas entre el cuerpo del coche y sus luces, juntas de borde de filtros de aire para motores y capas aislantes en partes de coches y partes de motores para reducir el sonido y la vibración.

Una característica importante para una espuma de poliuretano, especialmente para una espuma de poliuretano flexible, es su abertura de celdas. Dichas propiedad de abertura de celdas se refiere a la relación de celdas cerradas a celdas abiertas. Una espuma de poliuretano flexible en la que todas las celdas están abiertas apenas sufrirá cambios con el tiempo. Por otra parte, una espuma que contenga todavía celdas cerradas sufrirá cambios con el tiempo ya que el número de celdas cerradas disminuirá de forma natural por las fuerzas ejercidas sobre dicha espuma, por ejemplo, en el uso diario de un colchón compuesto de dicha espuma con celdas cerradas. Esto es muy indeseable ya que para las aplicaciones de espuma de poliuretano flexible se pretende que la espuma tenga un comportamiento constante. Concretamente, la disminución de la relación de celdas cerradas a celdas abiertas a lo largo del tiempo tendrá un impacto también sobre otras propiedades de la espuma, tales como la dureza. Este impacto puede ser tal que los valores iniciales para estas otras propiedades no se puedan mantener constantes a lo largo del tiempo.

Por lo tanto, resulta deseable que una espuma de poliuretano, especialmente una espuma de poliuretano flexible, directamente después de haber sido producida tenga ya una cantidad relativa máxima de celdas abiertas, es decir, tenga una abertura de celdas mejorada, ya que sólo en tal caso se puede garantizar la conservación de las propiedades de la espuma a un cierto valor constante a lo largo del tiempo.

Dicha abertura de celdas mejorada resulta también deseable en casos en los que el poliéter-poliol es un poliéter-poliol preparado mediante la polimerización por apertura de anillo de un óxido de alquileno en presencia de un catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto, y en los que se desea además no tener que retirar completamente dicho catalizador.

Sorprendentemente, se ha encontrado que dicha abertura de celdas mejorada se consigue en un caso en el que durante la reacción de formación de espuma de poliuretano están presentes de 1 a 30 partes por millón en peso (ppm), basadas en el poliéter-poliol, de metales procedentes de un catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto, efectuando dicha reacción de formación de espuma de poliuretano en presencia de 0,5 a 100 ppm, basado en el poliéter-poliol, de un compuesto de ácido fosfórico que comprende un ácido fosfórico seleccionado de ácido ortofosfórico, ácido polifosfórico y ácido polimetafosfórico, y/o un éster parcial de dicho ácido fosfórico.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano, donde se hacen reaccionar un poliéter-poliol y un poliisocianato en presencia de:

un agente de soplado; de 1 a 30 ppm, basado en el poliéter-poliol, de metales procedentes de un catalizador de complejo de cianuro de metal compuesto; y de 0,5 a 100 ppm, basado en el poliéter-poliol, de un compuesto de ácido fosfórico que comprende un ácido fosfórico seleccionado de ácido ortofosfórico, ácido polifosfórico y ácido polimetafosfórico, y/o un éster parcial de dicho ácido fosfórico.

El documento EP1589071A1 describe una composición que comprende un poliéter-poliol preparado con un catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto, de 0,5 a 100 ppm, basado en el poliéter-poliol, de un compuesto de ácido fosfórico y de 1 a 30 ppm, basado en el poliéter-poliol, de metales procedentes de dicho catalizador. Dicho compuesto de ácido fosfórico comprende un ácido fosfórico seleccionado de ácido ortofosfórico, ácido polifosfórico y ácido polimetafosfórico, y/o un éster parcial de dicho ácido fosfórico.

Además, dicho documento EP1589071A1 describe la preparación de un prepolímero de poliuretano acabado en un grupo isocianato haciendo reaccionar la composición de poliéter-poliol anteriormente mencionada con un poliisocianato. Los ejemplos del documento EP1589071A1 demuestran que el ácido ortofosfórico da lugar a una estabilidad de almacenamiento más alta del prepolímero de poliuretano preparado en la reacción de un poliisocianato con el poliol que contiene dicho ácido fosfórico. Además, da lugar a una reactividad más baja del poliol

que contiene dicho ácido fosfórico en la reacción con un poliisocianato cuando se prepara dicho prepolímero de poliuretano acabado en un grupo isocianato.

Dicho documento EP1589071A1 no describe la preparación de una espuma de poliuretano donde un poliéter-poliol y un poliisocianato se hacen reaccionar en presencia de un agente de soplado.

El documento WO 99/56874 A1 describe un método de modificar un catalizador de cianuro de metal doble haciendo reaccionar dicho catalizador con un ácido. Este documento también describe el uso del catalizador modificado con ácido en un procedimiento de polimerización de epóxido para formar un poliéter-poliol.

El documento WO 99/14258 A1 describe un procedimiento para la polioxialcoxilación de un iniciador de bajo peso molecular sensible a ácidos en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble. Se añade un ácido, tal como un ácido fosfórico a la reacción para combatir la desactivación del catalizador. El producto que permanece en el reactor después de la reacción no conserva ninguna acidez una vez que se completa la reacción.

El documento US 6156864 describe espumas de poliuretano preparadas haciendo reaccionar un poliéter-poliol con un catalizador de DMC. Los poliéter-polioles se neutralizan con agua y ácido fosfórico, El catalizador de DMC se extrae del poliéter-poliol usando amoníaco acuoso.

El documento EP 1995263 A1 describe espumas de poliuretano preparadas haciendo reaccionar un poliéter-poliol, obtenido mediante la catalización de óxido de propileno con un catalizador complejo de cianuro de metal doble, con isocianato y un agente de soplado.

En la presente invención, el poliéter-poliol puede ser un poliéter-poliol preparado mediante polimerización por apertura de anillo de un óxido de alquileno en presencia de un catalizador de complejo de cianuro métalico compuesto. Preferiblemente, en tal caso, el catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto no se retira después de preparar el poliéter-poliol.

Donde en la memoria de la presente invención se hace referencia a no retirar el catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto, se quiere decir que dicho catalizador no está totalmente retirado. Es decir, se puede dejar en el poliéter-poliol todo el catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto. Sin embargo, está también dentro del alcance de dicha realización de la presente invención retirar parte del catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto del poliéter-poliol. Por ejemplo, dicho catalizador se puede retirar en tal cantidad que la cantidad de metales procedentes del catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto que queda en el poliéter-poliol sea de 1 a 30 ppm basado en el poliéter-poliol.

En el presente procedimiento para preparar una espuma de poliuretano, el compuesto de ácido fosfórico se puede añadir al poliéter-poliol, al poliisocianato, o tanto al poliéter-poliol como al polisocianato, antes de hacer reaccionar el poliéter-poliol y el poliisocianato. De manera alternativa, el compuesto de ácido fosfórico se añade durante la reacción del poliéter-poliol y el poliisocianato.

Preferiblemente, el compuesto de ácido fosfórico se añade al poliéter-poliol antes de hacer reaccionar el poliéter-poliol y el poliisocianato.

De este modo, la presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano, que comprende:

preparar un poliéter-poliol mediante la polimerización por apertura de anillo de un óxido de alquileno en presencia de un catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto, donde la cantidad de metales procedentes del catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto es de 1 a 30 ppm basado en el poliéter-poliol;

añadir un compuesto de ácido fosfórico que comprende un ácido fosfórico seleccionado de ácido ortofosfórico, ácido polifosfórico y ácido polimetafosfórico, y/o un éster parcial de dicho ácido fosfórico, en una cantidad de 0,5 a 100 ppm basado en el poliéter-poliol, sin retirar el catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto, para obtener una composición de poliéter-poliol; y

hacer reaccionar la composición de poliéter-poliol con un poliisocianato en presencia de un agente de soplado.

En el procedimiento de la presente invención, está presente un catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto. Los catalizadores de complejos de cianuro metálico compuesto se denominan también frecuentemente catalizadores de cianuro de metal doble (DMC).

Los metales procedentes del catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto están presentes en una cantidad de 1 a 30 ppm, preferiblemente de 2 a 20 ppm, y más preferiblemente de 3 a 15 ppm, basado en el poliéter-poliol. La cantidad del catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto puede ser de 5 a 100 ppm, preferiblemente de 10 a 40 ppm, basado en el poliéter-poliol.

El poliéter-poliol se puede preparar usando un catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto en tal cantidad que la cantidad de los metales procedentes del catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto sea

de 1 a 30 ppm basado en el poliéter-poliol. Donde en la presente memoria se hace referencia al peso del poliéter-poliol, se refiere al peso del poliéter-poliol final.

Un catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto se representa típicamente por la siguiente fórmula (1):

$$(1)\quad M^1{}_a[M^2{}_b(CN)_c]_d \cdot e(M^1{}_f X_g) \cdot h(H_2O) \cdot i(R)$$

en la que cada M^1 y M^2 es un metal, X es un átomo halógeno, R es un ligando orgánico, y cada uno de a, b, c, d, e, f, g, h e i es un número que varía dependiendo de los equilibrios atómicos de los metales, el número de ligandos orgánicos que se van a coordinar, etc.

En la fórmula anterior (I), M^1es preferiblemente un metal seleccionado de Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Mn(II), Cr(III), Cu(II), Sn(II) y Pb(II), particularmente preferiblemente Zn (II) o Fe(II). En la fórmula anterior, M^2 es preferiblemente un metal seleccionado del Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ni(II), V(IV) y V(V), particularmente preferiblemente Co (III) o Fe(III). II, III, IV y V entre los paréntesis anteriores representan las valencias atómicas.

En la fórmula anterior (1), R es un ligando orgánico y es preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un alcohol, un éter, una cetona un éster, una amina y una amida. Como dicho ligando orgánico, se puede usar un ligando soluble en agua. Específicamente, se pueden usar como ligando o ligandos orgánicos uno o más de los compuestos seleccionados de alcohol terc-butílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol terc-pentílico, alcohol isopentílico, N,N-dimetil-acetamida, glyme (etilenglicol-dimetil-éter), diglyme (dietilenglicol-dimetil-éter), triglyme (trietilenglicol-dimetil-éter), etilenglicol-mono-terc-butiléter, alcohol iso-propílico y dioxano. El dioxano puede ser 1,4-dioxano, 1,3-dioxano y es preferiblemente 1,4-dioxano. Más preferiblemente, el ligando orgánico o uno de los ligando orgánicos en el catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto es alcohol terc-butílico. Además, se puede usar como un ligando orgánico de alcohol un poliol, preferiblemente un poliéter-poliol. Más preferiblemente, se puede usar un poli(propilenglicol) que tiene un peso molecular medio numérico comprendido en el intervalo de 500 a 2.500 Dalton, preferiblemente de 800 a 2.200 Dalton. Más preferiblemente, dicho poli(propilenglicol) se usa en combinación con alcohol terc-butílico como ligandos orgánicos.

El catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto se puede producir mediante métodos de producción conocidos. Por ejemplo, se puede producir mediante un método donde un ligando orgánico se coordina con un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar un haluro metálico con un ciano-metalato de metal alcalino en una solución acuosa, luego se separa el componente sólido, y el componente sólido separado se lava con una solución acuosa que contiene ligando orgánico. Un método alternativo es un método en el que un haluro metálico se hace reaccionar con un ciano-metalato de metal alcalino en una solución acuosa que contiene un ligando orgánico, y el producto de reacción obtenido (componente sólido) se separa, y el componente sólido separado se lava con una solución acuosa que contiene un ligando orgánico.

Como el metal para el haluro metálico, se puede usar un ejemplo anterior como M^1, y se prefieren particularmente Zn(II) o Fe(II). El haluro metálico más preferido es $ZnCl_2$. Como el metal constituyente del ciano-metalato, se puede usar un ejemplo anterior como M_2, y se prefiere particularmente Co(III) o Fe(III). Un ejemplo específico preferido del ciano-metalato de metal alcalino es $Na_3[Co(CN)_6]$ o $K_3[Co(CN)_6]$. Además, se puede usar también $H_3[Co(CN)_6]$ en lugar de un ciano-metalato de metal alcalino.

Además, el producto de reacción obtenido mediante el método anterior se puede lavar y luego someter a filtración, y la torta (componente sólido) así obtenida se puede secar para preparar un catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto en forma de polvo. De manera alternativa, la solución acuosa que contiene un ligando orgánico y el catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto después de lavar el producto de reacción, se pueden dispersar en un poliol, y luego, se pueden destilar una cantidad en exceso de agua y el ligando orgánico para preparar un catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto en forma de suspensión.

Se puede usar como dicho poliol dispersante, un poliéter-poliol. El poliéter-poliol es preferiblemente un poliéter-poliol que tiene de 2 a 12 grupos hidroxilo y un peso molecular medio numérico de 300 a 5.000 Dalton que se puede obtener mediante polimerización por apertura de anillo de un óxido de alquileno con un alcohol polihidroxilado tal como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilol-propano o glicerol en presencia de un catalizador alcalino o un catalizador catiónico. Dicho poliéter-poliol se puede usar también como un iniciador en el momento de producir posteriormente un poliéter-poliol usando el catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto en forma de suspensión.

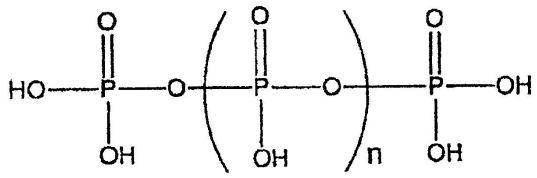
El número de grupos hidroxilo en dicho poliol dispersante es preferiblemente de 2 a 8, particularmente preferiblemente de 2 a 3. El óxido de alquileno que se va a usar en la preparación de dicho poliol puede ser óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, epiclorohidrina, oxetano o tetrahidrofurano. Éstos se pueden usar en combinación como una mezcla de dos o más de los mismos. Se prefiere el óxido de propileno. Más preferiblemente, dicho poliol dispersante es un poli(propilenglicol) que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 1.500 Dalton.

En el procedimiento de la presente invención, está presente un compuesto de ácido fosfórico. Dicho compuesto de ácido fosfórico comprende un ácido fosfórico seleccionado de ácido ortofosfórico, ácido polifosfórico y ácido polimetafosfórico, y/o un éster parcial de dicho ácido fosfórico.

El compuesto de ácido fosfórico está presente en una cantidad de 0,5 a 100 ppm basado en el poliéter-poliol. Preferiblemente, la cantidad de compuesto de ácido fosfórico es al menos 1 ppm, más preferiblemente al menos 2 ppm, más preferiblemente al menos 3 ppm, más preferiblemente al menos 4 ppm, y lo más preferido al menos 5 ppm. Además, preferiblemente, la cantidad del compuesto de ácido fosfórico es al menos 50 ppm, más preferiblemente al menos 40 ppm, más preferiblemente al menos 30 ppm, y lo más preferido al menos 25 ppm.

El ácido orto fosfórico (H_3PO_4) es un compuesto representado por [$O=P(OH)_3$].

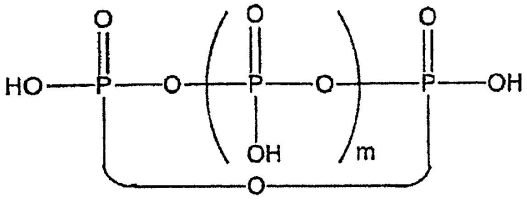
El ácido polifosfórico está representado por la siguiente fórmula (2):



(2)

n en la fórmula anterior (2) es un número entero y puede ser de 0 a 10, preferiblemente de 0 a 5. El más preferido es el ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$) donde n es 0, ácido trifosfórico ($H_5P_3O_{10}$) donde n es 1, o ácido tetrafosfórico ($H_6P_4O_{13}$) donde n es 2.

El ácido polimetafosfórico está representado por la siguiente fórmula (3):



(3)

m en la fórmula anterior (3) es un número entero y puede ser de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5. El más preferido es el ácido trimetafosfórico ($H_3P_3O_9$) donde m es 1, o el ácido tetrametafosfórico ($H_4P_4O_{12}$) donde m es 2.

Además, en la presente invención, se puede usar también un éster parcial de dicho ácido fosfórico. Por éster parcial de ácido fosfórico se entiende un éster en el que no todos los grupos OH en el ácido fosfórico están esterificados y permanece algún grupo OH. A saber, por ejemplo, un éster parcial de ácido ortofosfórico significa un monoéster de ácido ortofosfórico o un diéster de ácido ortofosfórico.

El éster es preferiblemente un éster que tiene un grupo hidrocarbonado de C_{1-18}, más preferiblemente un éster que tiene un grupo alquilo de C_{1-18}, un grupo cicloalquilo de C_{1-18}, o un grupo arilo de C_{1-18}.

El grupo alquilo anterior puede ser, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo hexilo, un grupo octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo o un grupo estearilo. Además, puede ser un grupo alquilo que tiene un grupo aromático como sustituyente, tal como un grupo bencilo. El grupo arilo anterior es preferiblemente un grupo arilo de $C_{1-10,}$ por ejemplo, un grupo fenilo. Además, puede ser un grupo que tiene un grupo alquilo como sustituyente, tal como un grupo toluilo, o un grupo xililo. El grupo cicloalquilo anterior puede ser, por ejemplo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo.

Preferiblemente, el compuesto de ácido fosfórico es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido ortofosfórico, un monoalquil-éster de ácido ortofosfórico y un dialquil-éster de ácido ortofosfórico. Más preferiblemente, dicho compuesto es ácido ortofosfórico.

El compuesto de ácido fosfórico se puede añadir como tal o diluido con aguo u otro disolvente, y se prefiere particularmente añadirlo en forma de una solución acuosa. En el caso en el que se use agua u otro disolvente, el agua o dicho disolvente se puede retirar del poliol mediante secado bajo presión reducida.

En el procedimiento de la presente invención, se hace reaccionar un poliéter-poliol con un polilisocianato. Los poliéter-polioles se denominan también frecuentemente polioxialquileno-polioles. Los poliéter-polioles se obtienen típicamente haciendo reaccionar un compuesto de partida o iniciador que tiene una pluralidad de átomos de

hidrógeno activos con uno o más óxidos de alquileno, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de dos o más de los mismos. Un óxido de alquileno particularmente preferido es óxido de propileno o una combinación de óxido de propileno y óxido de etileno.

Como el iniciador, se puede usar un alcohol polihidroxilado tal como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilol-propano o glicerol, o un poliéster-monool o poliéter-poliol que tiene de 2 a 12 grupos hidroxilo y un peso molecular medio numérico de 300 a 5.000 Dalton, que se puede obtener mediante la polimerización por apertura de anillo de un óxido de alquileno con el alcohol polihidroxilado anteriormente mencionado en presencia de un catalizador alcalino o un catalizador catiónico. El número de grupos hidroxilo en el alcohol polihidroxilado anteriormente mencionado es preferiblemente de 2 a 8, particularmente preferiblemente de 2 a 3. Más preferiblemente, se puede usar como iniciador propilenglicol (MPG), glicerol o una combinación de ambos.

El iniciador se puede introducir continuamente al reactor junto con el óxido de alquileno y/o el catalizador, para realizar la polimerización del óxido de alquileno. En tal caso, se puede usar como iniciador un alcohol polihidroxilado que tiene un peso molecular bajo. Se puede usar como dicho alcohol polihidroxilado que tiene un peso molecular bajo, un alcohol polihidroxilado que tiene un peso molecular de cómo mucho 400, tal como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilol-propano o glicerol, Más preferiblemente, también en tal caso, se usar como iniciador propilenglicol (MPG), etilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG), glicerol o una de sus combinaciones.

Poliéter-polioles adecuados en el presente procedimiento de preparación de espuma de poliuretano son los que tienen un peso molecular medio numérico comprendido en el intervalo de 350 a 15.000 Dalton y una funcionalidad nominal (Fn) de al menos 2,0.

Se ha encontrado particularmente ventajoso usar poliéter-polioles que tienen una funcionalidad nominal (Fn) de 2 a 4, preferiblemente de 2 a 3, y un peso molecular medio numérico de 500 a 6.500 Dalton, preferiblemente de 1500 a 6.000 Dalton, más preferiblemente de 2.500 a 5.500 Dalton. El índice de hidroxilo del poliéter-poliol es adecuadamente de 15 a 150 mg de KOH/g, más adecuadamente de 20 a 75 mg de KOH/g.

Preferiblemente, la espuma de poliuretano que se va a preparar en el presente procedimiento es una espuma de poliuretano flexible. Poliéter-polioles, que son adecuados para la preparación de espumas de poliuretano flexibles a partir de los mismos (también denominados poliéter-polioles flexibles), tienen un peso molecular medio numérico relativamente alto (por ejemplo, de 3.000 a 6.500 Dalton) y una funcionalidad nominal relativamente baja (Fn; por ejemplo, de 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula). Se hace referencia a “Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes”, Rapra Tecnology Ltd., 2005, especialmente la página 8.

Además, la presente invención se refiere a una espuma de poliuretano que se puede obtener mediante el procedimiento de la presente invención. Más aún, la presente invención se refiere a un artículo conformado que comprende dicha espuma de poliuretano.

Se ha encontrado particularmente ventajoso el uso de un poliéter-poliol que tiene un peso molecular medio numérico relativamente alto y una funcionalidad nominal relativamente baja, cuyo poliol contiene adicionalmente el catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto y el compuesto de ácido fosfórico antes de que se combine con el poliisocianato y el agente de soplado en la reacción de formación de espuma de poliuretano.

En el procedimiento de la presente invención, el poliéter-poliol se hace reaccionar con un poliisocianato en presencia de un agente de soplado.

El poliisocianato puede ser, por ejemplo, un poliisocianato aromático tal como tolueno-diisocianato (TDI), difenilmetano-diisocianato o polimetileno-polifenil-isocianato, un poliisocianato alifático tal como hexametileno-diisocianato, xilileno-diisocianato, diciclohexilmetano-diisocianato, lisina-diisocianato o tetrametilxilileno-diisocianato, un poliisocianato alicíclico tal como isoforona-diisocianato, o uno de sus productos modificados, Preferiblemente, el poliisocianato es una mezcla de 80% en peso de 2,4.tolileno-diisocianato y 20% en peso de 2,6-tolileno-diisocianato, dicha mezcla está comercializada como ‘TDI-80’.

En el procedimiento de la preparación de poliuretano de la presente invención, la relación molar de grupos isocianato (NCO) en el poliisocianato a grupos hidroxilo (OH) en el poliéter-poliol puede ser tal que la espuma de poliuretano final no contenga grupos NCO terminales libres. Dicha relación molar de NCO/OH es preferiblemente de 0,9/1 a 1,5/1. Una relación molar de NCO/OH de 1/1 corresponde con un índice de isocianato de 100. En el caso de que se use agua como agente de soplado dicho índice de isocianato es preferiblemente mayor que 100 de manera que los grupos isocianato pueden reaccionar con agua, como se discute adicionalmente más adelante.

El tipo de agente de soplado, necesario para preparar la espuma de poliuretano de la presente invención no es esencial. Por ejemplo, agentes de soplado adecuados incluyen agua, acetona, dióxido de carbono gaseoso o líquido, compuestos hidrocarbonados halogenados, alcanos alifáticos y alcanos alicíclicos. Debido al efecto de disminución del ozono de los alcanos totalmente clorados, fluorados (CFC’s) generalmente no se prefiere el uso de este tipo de agentes de soplado, aunque es posible usarlos dentro del alcance de la presente invención, Los alcanos halogenados, en los que al menos un átomo de hidrógeno no ha sido sustituido por un átomo de halógeno (los denominados HCFC’s) no tienen o apenas tienen efecto de disminución del ozono y, por lo tanto, son los

compuestos hidrocarbonados halogenados preferidos para usarse en las espumas físicamente sopladas. Un agente de soplado del tipo HCFC muy adecuado es 1-cloro-1,1-difluoroetano. El uso de agua como agente de soplado (químico) es también bien conocido. El agua reacciona como los grupos isocianato según la reacción NCO/H_2O bien conocida, por lo que se libera dióxido de carbono que hace que el soplado ocurra. Los alcanos alifáticos y alicíclicos, finalmente, se desarrollaron como agentes de soplado alternativos a los CFC's. Son ejemplos de dichos alcanos n-pentano y n-hexano (alifáticos) y ciclopentano y ciclohexano (alicíclico). Se entenderá que los agentes de soplado anteriores se pueden usar solos o en mezclas de dos o más. Las cantidades en las que se van a usar los agentes de soplado son las convencionalmente aplicadas, es decir, entre 0,1 y 10 php, preferiblemente 0,1 y 5 php, en el caso de agua y entre aproximadamente 0,1 y 20 php en el caso de compuestos hidrocarbonados halogenados, alcanos alifáticos y alcanos alicíclicos.

Adicionalmente, pueden estar presentes también otros componentes durante el procedimiento de preparación de poliuretano de la presente invención, tal como uno o más catalizadores de poliuretano, agentes tensioactivos y/o agentes de reticulación.

Los catalizadores de poliuretano se conocen en la técnica e incluyen muchos compuestos diferentes. Para los propósitos de la presente invención, catalizadores adecuados incluyen catalizadores a base de estaño, plomo o titanio, preferiblemente catalizadores a base de estaño, tales como sales de estaño y sales de diaquil-estaño de ácidos carboxílicos. Son ejemplos específicos, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaureato de dibutilestaño, acetato de dibutilestaño y diacetato de dibutilestaño. Otros catalizadores adecuados son aminas terciarias, tales como, por ejemplo, bis(2,2'-diemtilamino)etil-éter, trimetilamina, trietilamina, trietilendiamina y dimetiletanol-amina (DMEA). Ejemplos de catalizadores de aminas terciarias comercialmente disponibles son las comercializadas bajo los nombres comerciales NIAX, TEGOAMIN y DABCO (todas ellas marcas comerciales). El catalizador se usa típicamente en una cantidad de 0,01 a 2,0 partes en peso por cien partes en peso de poliéter-poliol (php). Son cantidades preferidas de catalizador de 0,05 a 1,0 php.

El uso de estabilizantes de espuma (tensioactivos) es bien conocido. Los tensioactivos de organosilicona son los más convencionalmente aplicados como estabilizantes de espuma en la producción de poliuretano. Se encuentra comercialmente disponible una gran variedad de dichos tensioactivos de organosilicona. Usualmente, dicho estabilizante de espuma se usa en una cantidad de hasta 5% en peso, basado en la mezcla de reacción del reactivo de poliol y reactivo de poliisocianato.

El uso de agentes de reticulación en la producción de espumas de poliuretano es también bien conocido. Las glicol-aminas polifuncionales se sabe que son útiles para este propósito. La glicol-amina polifuncional que es la más frecuentemente usada y es también útil en la preparación de las presentes espumas de poliuretano flexible, es la dietanol-amina, a menudo abreviada como DEOA. Si se usa completamente, el agente de reticulación se aplica en cantidades de hasta 3,0 php, pero las cantidades comprendidas en el intervalo de 0,2 a 1,5 php son las más adecuadamente aplicadas.

Además, se pueden usar también otros agentes auxiliares bien conocidos, tales como retardantes de llama y cargas durante el procedimiento de preparación de poliuretano de la presente invención.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

(1) Preparación de composición de poliéter-poliol

Se preparó un poliéter-poliol (denominado en esta memoria como poliéter-poliol X) usando un catalizador de cianuro metálico doble (DMC). Dicho catalizador de DMC era un complejo de zinc(II)-hexacianocobaltato(III)/alcohol terc-butílico/polipropilenglicol en forma de polvo, que contenía $Zn(II)_3[Co(III)(CN)_6]_2$ y $Zn(II)Cl_2$ en una relación molar de aproximadamente 1:1. Además, el catalizador contenía una pequeña cantidad de agua. El ligando orgánico en el catalizador comprendía alcohol terc-butílico y polipropilenglicol que tenía un peso molecular medio numérico de aproximadamente 1.000 Dalton.

El catalizador de DMC se prepara combinando una solución acuosa de sal de $K_3[Co(CN)_6]$ y una solución acuosa de sal de $ZnCl_2$, en presencia de un ligando orgánico. Dicha sal de $ZnCl_2$ se usa en exceso molar de la sal de $K_3[Co(CN)_6]$. El producto catalizador sólido así obtenido luego se trasforma por medio de filtración, lavado, secado y molienda en un polvo.

Luego se pone en contacto una mezcla aleatoria de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) en una relación en peso EO:PO de 1:9 con glicerol en presencia de una dispersión de 0,4% en peso del catalizador de DMC en polvo anteriormente mencionado en monopropilenglicol. La relación en peso de glicerol:MPG era 2,1:0,6. La reacción se realizó a 130ºC y una presión de 4 bares.

Al completarse la reacción de formación de poliéter-poliol, se retiraron los componentes ligeros mediante un procedimiento de arrastre usando nitrógeno. El poliéter-poliol final no se filtró, ni se retiró nada de catalizador de DMC del mismo mediante ningún otro método. Dicho poliéter-poliol X final contenía adicionalmente

aproximadamente 25 ppm del catalizador de DMC, basado en el peso del poliéter-poliol, que se correspondía con 2-3- ppm de cobalto y 5-7 ppm de zinc procedentes de dicho catalizador, basado en el peso del poliéter-poliol.

A dicho poliéter-poliol X final, o bien no se añadió ácido ortofosfórico (H_3PO_4) o se añadió una cantidad de una solución acuosa que contenía 75% en peso de dicho ácido tal que daba lugar a una cantidad de 10, 15, o 20 ppm de H_3PO_4, basado en el peso del poliéter-poliol. El agua procedente de dicha solución acuosa no se retiró posteriormente del poliol.

El poliéter-poliol X es un poliéter-poliol que contiene unidades de óxido de propileno y óxido de etileno en una relación en peso de EO:PO de 1:9, y que tiene un contenido de grupos hidroxilo primarios de 10%. Además, dicho poliéter-poliol X tiene un número de hidroxilo de 48 mg de KOH/g, un peso molecular medio numérico de 3.500 Dalton, y una funcionalidad nominal (Fn) de 2,7.

La composición de poliéter-poliol que comprende poliéter-poliol X, catalizador de DMC y ácido fosfórico como se preparó anteriormente, se usó en la parte (2) siguiente en la preparación de la espuma de poliuretano.

(2) Preparación de espuma de poliuretano

En estos experimentos de formación de espuma de poliuretano, se usó la siguiente formulación de formación de espuma:

100	pbw	composición de poliéter-poliol que comprende poliéter-poliol X, catalizador de DMC y ácido fosfórico como se preparó en la parte (1) anterior
57,63	php	TDI-80 (poliisocianato)
4,8	php	agua (agente de soplado)
0,28	php	catalizador de octoato estannoso (II)
0,15	php	mezcla de catalizador Tegoamin BDE (ex Evonik Goldschmidt) y catalizador Dabco 33-LV (ex Air Products and Chemicals) en una relación en peso de 1:3; el catalizador Tegoamin BDE es una mezcla de amina que contiene 70% de etanamina, 2,2'-oxibis[N,N-dimetil]; el catalizador Dabco 33-LV es una mezcla de 33% en peso de 1,4-diazabiciclooctano y 67 % en peso de oxidipropanol
1,2	php	Tensioactivo de silicona (Silicona B4900)

donde php representa partes por cien partes de poliéter-poliol X.

Se preparó una espuma de poliuretano de subida libre cargando todos los componentes de la formulación de formación de espuma anteriormente mencionados, excepto poliisocianato, en un recipiente y mezclando intensamente. El polisocianato luego se añadió con agitación y el contenido se vertió luego en un molde abierto. La espuma de poliuretano se dejó elevarse y curarse a temperatura ambiente.

Se midió la porosidad para todas las espumas así producidas mediante el siguiente método. Este método de porosidad implica una evaluación cuantitativa de la permeabilidad de las espumas de poliuretano flexibles en términos de su resistencia al paso de un flujo constante de aire. Esta propiedad de "permeabilidad al aire" se denomina también "transpiración de aire" o "porosidad". Se hace pasar un caudal constante de aire (8 litros/min) a través de una muestra de espuma de 100x100x50 mm sujeta con abrazaderas a un aparato adecuadamente diseñado. La resistencia a este flujo origina una presión de retorno. Esta caída de presión en la muestra de espuma se mide en mm de etanol (EtOH) mediante un manómetro que contiene EtOH.

Dicha propiedad de porosidad medida del modo anterior está relacionada con la relación de celdas cerradas a celdas abiertas en la espuma. Es decir, cuanta más alta sea la resistencia de la espuma al flujo de aire (a saber, "porosidad" más alta media del modo anterior), más alta será la relación de celdas cerradas a celdas abiertas en la espuma.

Los valores de porosidad medidos se muestran en la tabla siguiente. A partir de esto, se puede concluir que la presencia en los Ejemplos 1, 2 y 3 de ácido fosfórico tiene una influencia marcada en la relación de celdas cerradas a celdas abiertas en la espuma. Es decir, añadiendo el ácido fosfórico se disminuye el número de celdas cerradas y, consecuentemente se aumenta el número de celdas abiertas. Esto resulta ventajoso por las razones mencionadas en la introducción de la presente memoria.

	ppm de H_3PO_4 en poliéter-poliol X	Porosidad (mm de EtOH)
Ejemplo comparativo	0	60
Ejemplo 1	10	28
Ejemplo 2	15	12
Ejemplo 3	20	18

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano, en el que se hacen reaccionar un poliéter-poliol y un polisocianato en presencia de

un agente de soplado;

de 1 a 30 ppm, basado en el poliéter-poliol, de metales procedentes de un catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto; y

de 0,5 a 100 ppm, basado en el poliéter-poliol de un compuesto de ácido fosfórico que comprende un ácido fosfórico seleccionado de ácido ortofosfórico, ácido polifosfórico y ácido polimetafosfórico, y/o un éster parcial de dicho ácido fosfórico.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliéter-poliol es un poliéter-poliol preparado mediante polimerización por apertura de anillo de un óxido de alquileno en presencia de un catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto.

3.- El procedimiento según la reivindicación 2, en el que después de preparar el poliéter-poliol, no se retira el catalizador de complejo de cianuro de metal compuesto.

4.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde antes de hacer reaccionar el poliéter-poliol y el poliisocianato, se añade el compuesto de ácido fosfórico al poliéter-poliol, al poliisocianato o tanto al poliéter-poliol como al poliisocianato, o donde el compuesto de ácido fosfórico se añade durante la reacción del poliéter-poliol y el poliisocianato.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de complejo de cianuro metálico compuesto contiene alcohol terc-butílico como ligando orgánico.

6.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de ácido fosfórico es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido ortofosfórico, monoalquil-éster de ácido ortofosfórico y dialquil-éster de ácido ortofosfórico.

7.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el poliéter-poliol tiene una funcionalidad nominal (Fn) de 2 a 4, preferiblemente de 2 a 3, y un peso molecular medio numérico de 500 a 6500 Dalton, preferiblemente de 1500 a 6000 Dalton, más preferiblemente de 2500 a 5500 Dalton.

8.- Una espuma de poliuretano que se puede obtener mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

9.- Un artículo conformando que comprende la espuma de poliuretano según la reivindicación 8.