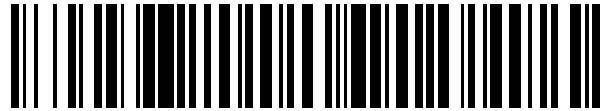


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 591**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2011 E 11749635 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2609134**

54 Título: **Poliéter-poliolios de óxido de etileno/óxido de propileno y poliuretanos preparados a partir de los mismos**

30 Prioridad:

**24.08.2010 US 376648 P**

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

**26.12.2014**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**VILLA, CARLOS M.;  
MASY, JEAN-PAUL;  
BORELLA, RICCO B. y  
BABB, DAVID A.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 525 591 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

Poliéter-poliol de óxido de etileno/óxido de propileno y poliuretanos preparados a partir de los mismos

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. N° 61/376.648, presentada el 24 de agosto de 2010.

5 Esta invención se refiere a poliéter-poliol y a poliuretanos preparados usando poliéter-poliol.

Los poliéter-poliol son materias primas ampliamente usadas para poliuretanos. Las espumas de poliuretano flexibles representan un segmento significativo de la demanda de poliéter-poliol. Debido a que el óxido de propileno es barato y está ampliamente disponible, casi todos los poliéter-poliol que se usan en formulaciones de espuma de poliuretano son homopolímeros de óxido de propileno o copolímeros de óxido de propileno y una cantidad menor de óxido de etileno.

El óxido de etileno y el óxido de propileno pueden ser copolimerizados de diversas maneras. El óxido de etileno puede ser polimerizado para formar bloques terminales. Esto introduce grupos hidroxilo primarios y aumenta la reactividad del poliéter hacia los grupos isocianato. Se usan a menudo copolímeros de bloques de ese tipo en la preparación de espuma de poliuretano moldeada, donde se desea un curado rápido.

15 Las espumas de poliuretano preparadas en un procedimiento de bloques de espuma o de crecimiento libre a menudo no se benefician de la rápida reactividad que proporcionan los grupos hidroxilo primarios. No obstante, los copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno ofrecen algunas ventajas incluso en estas aplicaciones. La presencia de óxido de etileno polimerizado en cantidades limitadas tiende a hacer más compatibles con agua u otros componentes de una formulación de espuma de poliuretano y ayuda al procesamiento, sin hacer al poliol tan hidrófilo como para hacer al poliol susceptible a la gelificación y dañar las propiedades de la espuma de poliuretano. La cantidad de óxido de etileno es mantenida más bien pequeña (típicamente no mayor que 18% en peso), porque el poliéter puede llegar a ser demasiado hidrófilo si se usan cantidades grandes de óxido de etileno. En estos casos, el óxido de etileno es muy a menudo polimerizado al azar con óxido de propileno.

20 Se describe otro copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno en la solicitud de patente canadiense N° 3485085. Ese copolímero contiene bloques de oxietileno internos que contienen no más que 2% de óxido de propileno, y bloques de oxipropileno externos que contienen no más que 20% de óxido de etileno. Se dice que los copolímeros resultantes son útiles en la preparación de espuma de poliuretano flexible. Se dice que esta estrategia permite aumentar el contenido de óxido de etileno del poliéter, mejorando así la eficacia en espacio-tiempo del procedimiento de polimerización, sin aumentar la hidrofiliidad del poliéter y de los poliuretanos preparados a partir del poliéter.

Hay un deseo continuo de mejorar las propiedades físicas de la espuma de poliuretano. En particular, es deseable a menudo aumentar la resistencia a la tracción y/o la resistencia al desgarro de la espuma, sin pérdida significativa en alargamiento y sin aumento significativo en deformación permanente por compresión. Es deseable alcanzar estos fines usando materias primas baratas, disponibles comúnmente, en particular un poliéter-poliol producido de manera barata.

Esta invención es, en un aspecto, un copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno que contiene dos o más cadenas de poliéter terminadas en hidroxilo que se extienden desde el residuo de un compuesto iniciador, en donde cada una de las cadenas de poliéter contiene un bloque interno y un bloque externo, teniendo cada uno de los bloques internos un peso molecular de aproximadamente 150 a 350 y conteniendo de 10 a 35% en peso de unidades oxipropileno y de 65 a 90% en peso de unidades oxietileno, y conteniendo cada uno de los bloques externos de 95 a 100% en peso de unidades oxipropileno y de 0 a 5% en peso de unidades oxietileno, y en donde además el copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno tiene un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000 y un contenido de oxietileno total de 5 a 18% en peso.

Esta invención es también un procedimiento para preparar una mezcla de poliéter-poliol, que comprende alcoxilar un compuesto iniciador que tiene un peso equivalente por hidrógeno de hidroxilo y/o amina de 30 a 150 y al menos dos hidrógenos de hidroxilo y/o amina por molécula con una mezcla de 65 a 90% en peso de óxido de etileno y de 10 a 35% en peso de óxido de propileno para formar un compuesto intermedio que tiene cadenas de poliéter con pesos moleculares de 150 a 350 que se extienden desde el residuo del compuesto iniciador, mezclar el compuesto intermedio con un compuesto iniciador diferente que tiene un peso equivalente por hidrógeno de hidroxilo y/o amina de 15 a 100 y al menos dos hidrógenos de hidroxilo y/o amina por molécula, y alcoxilar la mezcla resultante con óxido de propileno o una mezcla de al menos 95% en peso de óxido de propileno y hasta 5% en peso de óxido de etileno para formar una mezcla de poliéter-poliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000. Este procedimiento es útil para preparar mezclas de poliéter-poliol que se pueden usar para formar espumas de poliuretano de buena calidad.

La invención es también un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano, que comprende formar una formulación de espuma que contiene al menos

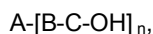
- (a) uno o más poliéter-poliol(es) que tiene(n) un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000, en donde al menos el 60% en peso del (de los) poliéter-poliol(es) es uno o más copolímeros de óxido de propileno/óxido de etileno que contienen dos o más cadenas de poliéter terminadas en hidroxilo que se extienden desde el residuo de un compuesto iniciador, en donde cada una de las cadenas de poliéter contiene un bloque interno y un bloque externo, teniendo cada bloque interno un peso molecular de aproximadamente 150 a 350 y conteniendo de 10 a 35% en peso de unidades oxipropileno y de 65 a 90% en peso de unidades oxietileno, y conteniendo cada bloque externo de 95 a 100% en peso de unidades oxipropileno y de 0 a 5% en peso de unidades oxietileno, y en donde además el copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno tiene un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000 y un contenido de oxietileno total de 5 a 18% en peso;
- (b) al menos un agente de soplado;
- (c) al menos un poliisocianato orgánico; y
- (d) al menos un tensioactivo y al menos un catalizador para la reacción de un grupo isocianato con un grupo hidroxilo, y
- curar la formulación de espuma para formar una espuma de poliuretano.

- 15 Esta invención es también una espuma de poliuretano preparada según el procedimiento anterior. Las espumas de la invención son útiles en aplicaciones de acolchados, asientos y ropa de cama.

El (los) copolímero(s) de óxido de propileno/óxido de etileno tienen preferiblemente un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1.000. Su peso equivalente de hidroxilo puede ser, en algunas realizaciones, hasta 1.700 o hasta 1.500. Los bloques internos contienen preferiblemente cada uno de 20 a 30% en peso de unidades oxipropileno y de 70 a 80% de unidades oxietileno. El peso molecular de los bloques internos es preferiblemente de 180 a 300 y más preferiblemente de 200 a 300. El bloque externo contiene preferiblemente de 98 a 100% en peso de unidades oxipropileno y de 0 a 2% en peso de unidades oxietileno. El contenido de oxietileno total del copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno es preferiblemente al menos 8% en peso, más preferiblemente al menos 12% en peso, y en algunas realizaciones es hasta 18% en peso. La funcionalidad de hidroxilo media del (de los) copolímero(s) de óxido de propileno/óxido de etileno es preferiblemente de 2 a 8 y más preferiblemente de 2 a 4. Las funcionalidades para los fines de esta invención son funcionalidades nominales, y se toman para que sean iguales al número medio de hidrógenos de hidroxilo y/o amina en el (los) compuesto(s) iniciador(es) usado(s) para preparar el polioli. El copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno contiene preferiblemente al menos 75% de grupos hidroxilo secundarios, y más preferiblemente de 85 a 100% de grupos hidroxilo secundarios.

El copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno se puede preparar en una polimerización multietapas en la que óxidos de alquileo son polimerizados sobre un compuesto iniciador que tiene grupos hidroxilo, grupos amino primarios o secundarios, o grupos tanto hidroxilo como amino primarios o secundarios. El compuesto iniciador tiene un total de al menos dos hidrógenos de hidroxilo y/o amino. El compuesto iniciador puede tener tanto como ocho o más hidrógenos de hidroxilo y/o amina. Un iniciador preferido tiene un total de 2 a 4 hidrógenos de hidroxilo y/o amina. Un iniciador aún más preferido contiene de 2 a 4 grupos hidroxilo y ningún grupo amino primario o secundario. El peso equivalente por hidrógeno de hidroxilo y/o amina es adecuadamente de aproximadamente 15 a 100, más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 75. Los ejemplos de compuestos iniciadores adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, trimetileolano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, etilendiamina, toluendiamina, anilina, metilendianilina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, 3,3'-diamino-N-etildipropilamina, 2,2'-diamino-N-metildietilamina, N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina, N-(2-hidroxiethyl)-N-metil-1,3-propanodiamina, N-(2-hidroxiethyl)-N-metil-1,2-etanodiamina y similares.

Los bloques internos se forman polimerizando una mezcla de 65 a 90% en peso de óxido de etileno y de 10 a 35% en peso de óxido de propileno sobre el compuesto iniciador. Esta polimerización continúa hasta que se forman sobre el iniciador bloques que tienen un peso molecular como se especifica anteriormente. Después se añade óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno con hasta 5% en peso de óxido de etileno al compuesto intermedio resultante y se polimeriza hasta que el poliéter-polioli alcanza un peso molecular como se describió anteriormente. Las etapas de polimerización se realizan a temperatura elevada, tal como de 120 a 180°C, en presencia de un catalizador de polimerización. Los ejemplos de catalizadores de polimerización adecuados incluyen hidróxidos de metales alcalinos y los llamados catalizadores de cianuro de metal doble, tal como un complejo catalítico de hexacianocobaltato de cinc. El catalizador de cianuro de metal doble no se debe usar cuando el iniciador y/o el producto de la primera etapa de la polimerización contienen grupos amina. Es ventajoso a menudo realizar la primera etapa de la polimerización en presencia de un catalizador de metal alcalino, y realizar la segunda etapa de polimerización en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble. El compuesto de óxido de propileno/óxido de etileno resultante se puede representar por la estructura



donde A representa el residuo del compuesto iniciador, B representa el bloque interno, C representa el bloque externo, y n es un número igual al número total de hidrógenos de hidroxilo y amina originalmente en el compuesto

iniciador. El bloque interno B contiene de 65 a 90% en peso de grupos oxietileno y de 10 a 35% en peso de grupos oxipropileno. El bloque interno B tiene un peso molecular de 150 a 350. El bloque externo C contiene al menos 95% en peso de grupos oxipropileno y el resto grupos oxietileno. n es preferiblemente de 2 a 4.

5 Pueden estar presentes dos o más copolímeros de óxido de propileno/óxido de etileno como los descritos. Además, el componente (a) también puede incluir al menos un poliéter-poliol adicional que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000 pero es diferente del (de los) copolímero(s) de óxido de polipropileno/óxido de etileno. Tal poliéter-poliol de adición puede ser, por ejemplo, un homopolímero de óxido de propileno, un copolímero aleatorio de óxido de propileno y óxido de etileno, un copolímero de bloques que tiene uno o más bloques de poli(oxietileno) y uno o más bloques de poli(oxipropileno). El componente (a) como un todo tiene preferiblemente un peso equivalente de hidroxilo medio de 800 a 2.000, más preferiblemente de 800 a 1.500, y una funcionalidad hidroxilo media de 2 a 5, más preferiblemente de 2,5 a 3,5. Se prefiere que el componente (a) contenga al menos 60% en peso, y preferiblemente al menos 80% en peso, del copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno. El componente (a) puede contener hasta 100% en peso del copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno.

15 Se pueden preparar mezclas del copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno con un poliéter-poliol adicional en un único procedimiento de polimerización. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, polimerizando una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno sobre un iniciador para formar un compuesto intermedio como se describe anteriormente. Este compuesto intermedio puede ser combinado después con uno o más iniciadores diferentes adicionales, y ser alcoxilado adicionalmente después con óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y hasta 5% en peso de óxido de etileno. El iniciador diferente adicional tiene un peso equivalente por hidrógeno de hidroxilo o amina de 15 a 100, y puede contener un total de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4 hidrógenos de hidroxilo y amina por molécula.

25 El componente (a) puede contener partículas de polímero dispersadas. Si están presentes, las partículas de polímero pueden constituir de 8 a 30%, preferiblemente de 8 a 15% del peso total del componente (a). Las partículas de polímero pueden ser, por ejemplo, un polímero o copolímero de un monómero aromático de vinilo tal como estireno; un polímero o copolímero de acrilonitrilo; un poliuretano, una poliurea; una poliuretano-urea; u otro polímero adecuado. Las partículas de copolímero de estireno-acrilonitrilo son un tipo particularmente preferido. Las partículas de polímero dispersadas pueden ser polimerizadas in situ dentro de uno o más del (de los) poliéter-poliol(es). Las partículas de polímero dispersadas tienen tamaños de partícula de 100 nm a 50 micrómetros y preferiblemente de 500 nm a aproximadamente 30 micrómetros. Las partículas de polímero dispersadas son preferiblemente injertadas sobre al menos una parte de las moléculas del poliéter-poliol.

35 El agente de soplado (componente (b)) puede ser de tipo físico (endotérmico) o químico (exotérmico). El agua es un agente de soplado sumamente preferido. Como es bien sabido, el agua realiza tanto una función de soplado como una función de extensión de cadenas, reaccionando con los grupos isocianato para generar dióxido de carbono y formar enlaces urea. El agua es preferiblemente el único agente de soplado en la formulación de espuma, aunque es posible incluir un agente de soplado auxiliar dentro de la formulación de espuma, además del agua. El agente de soplado auxiliar puede ser de tipo químico, tal como un carbamato, o un agente de soplado físico, tal como, por ejemplo, dióxido de carbono o un hidrocarburo, hidrofluorocarbono o hidroclorofluorocarbono de bajo punto de ebullición. En el caso preferido en que el agua sea el único agente de soplado, la cantidad de agua es un importante factor contribuidor a la densidad de la espuma resultante. Están presentes al menos 1,5, preferiblemente al menos 40 2,0 partes en peso de agua por 100 partes de componente (a). Se pueden usar hasta 7 partes de agua, preferiblemente hasta 5 partes de agua, de nuevo en peso por 100 partes en peso de componente (a).

45 El componente (c) es un poliisocianato orgánico o mezcla del mismo que tiene una media de 1,8 o más grupos isocianato por molécula. La funcionalidad isocianato es preferiblemente de aproximadamente 1,9 a 4, y más preferiblemente de 1,9 a 3,5 y especialmente de 1,9 a 2,7. El peso equivalente de isocianato puede ser de aproximadamente 70 a 200, preferiblemente de 70 a 160, excepto que se pueden usar pesos equivalentes de isocianato más altos si el poliisocianato se forma en un prepolímero como parte del procedimiento de formación de un poliuretano. Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Se prefieren, de manera general, poliisocianatos aromáticos en base al coste, la disponibilidad y las propiedades comunicadas al poliuretano producto. Los poliisocianatos ilustrativos incluyen, por ejemplo, diisocianato de m-50 fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno (TDI), los diversos isómeros de diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, MDI hidrogenado (H<sub>12</sub>MDI), 1,5-diisocianato de naftileno, 2,4-diisocianato de metoxifenilo, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-55 dimetildifenilmetano, triisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano, polifenilisocianatos de polimetileno, polifenilisocianatos de polimetileno hidrogenados, 2,4,6-triisocianato de tolueno, y 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano. Los poliisocianatos preferidos incluyen MDI y derivados de MDI tales como productos de MDI líquido modificados con biuret y MDI polimérico, así como mezclas de los isómeros 2,4- y 2,6- de TDI. Otro poliisocianato útil es una mezcla de isómeros de TDI con MDI o MDI polimérico, en la que los isómeros de TDI constituyen de 60-90% en peso de la mezcla, y en la que el isómero de TDI 2,4- constituye al menos 70% en peso de los isómeros de TDI. Tal producto de isocianato está disponible como Voranate® TM-20, de The Dow Chemical Company.

La cantidad de poliisocianato que se usa es, por regla general, suficiente para proporcionar un índice de isocianato de 70 a 125. Un intervalo preferido es de 80 a 120, y un intervalo más preferido es de 90 a 115. El índice de isocianato es 100 veces la relación de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato en la formulación.

5 Los componentes (a) y (c) (y el componente (b) si es agua u otro agente de soplado reactivo con isocianato) reaccionan entre sí para formar la espuma de poliuretano de la invención. Además de los componentes (a) - (c), la formulación de espuma puede contener otros ingredientes reactivos. Estos otros ingredientes reactivos tienen adecuadamente pesos equivalentes por grupo reactivo con isocianato de hasta 799, y más preferiblemente hasta 250. Estos otros materiales reactivos opcionales incluyen extensores de cadena, que tienen exactamente dos grupos reactivos con isocianato por molécula, y reticuladores, que tienen tres o más grupos reactivos con isocianato por molécula. Los extensores de cadena y reticuladores tienen preferiblemente pesos equivalentes de 30 a 150, y más preferiblemente de 30 a 125. Los grupos reactivos con isocianato pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo, amino primario o amino secundario. Los ejemplos de extensores de cadena y reticuladores incluyen alquilenglicoles tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, y similares; éteres de glicol tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y similares; ciclohexano-dimetanol; glicerina; trimetilolpropano; trietanolamina; dietanolamina y similares.

Los extensores de cadena y reticuladores, si están presentes, se usan generalmente cada uno en pequeñas cantidades, típicamente no más que aproximadamente 5 partes en peso de cada uno por 100 partes de componente (a). Los extensores de cadena y/o reticuladores, si están presentes, están presentes preferiblemente cada uno en una cantidad de 0,1 a 2 partes, más preferiblemente de 0,1 a 1 parte en peso por 100 partes de componente (a).

20 La espuma de poliuretano flexible, resiliente, de la invención es el producto de reacción de los ingredientes reactivos anteriores de la formulación de espuma. Además de los ingredientes reactivos, la formulación de espuma incluye típicamente al menos un catalizador y al menos un tensioactivo de silicona.

Un tipo preferido de catalizador es un catalizador de amina terciaria. El catalizador de amina terciaria puede ser cualquier compuesto que posea al menos un grupo amina terciaria y que tenga actividad catalítica para la reacción entre un polioliol y un poliisocianato y al menos un grupo amina terciaria. Los catalizadores de amina terciaria representativos incluyen trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobis(2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil) éter, bis(2-dimetilaminoetil) éter, morfolina, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodiol)bis, trietilendiamina, pentametildietilentriamina, dimetilciclohexilamina, N-cetil-N,N-dimetilamina, N-coco-morfolina, N,N-dimetilaminometil-N-metiletanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis(aminoetil) éter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)N-isopropanolamina, (N,N-dimetil)amino-etoxietanol, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina, 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7, N,N-dimorfolinodietil éter, N-metilimidazol, dimetilaminopropildipropanolamina, bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, tetrametilaminobis(propilamina), (dimetil(aminoetoxietil))(dimetilamina)etil éter, tris(dimetilaminopropil)amina, dicitlohexilmetilamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, 1,2-etilénpiperidina y metilhidroxietilpiperazina.

35 La formulación de espuma puede contener uno o más de otros catalizadores, además de o en lugar del catalizador de amina terciaria mencionado anteriormente. Tales catalizadores adecuados incluyen, por ejemplo:

1) fosfinas terciarias tales como trialquilfosfinas y dialquilbencilfosfinas;

2) quelatos de diversos metales, tales como los que se pueden obtener a partir de acetilacetona, benzoiacetona, trifluoroacetilacetona, acetoacetato de etilo y similares con metales tales como Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co y Ni;

3) sales metálicas ácidas de ácidos fuertes, tales como cloruro férrico, cloruro estánnico, cloruro estannoso, tricloruro de antimonio, nitrato de bismuto y cloruro de bismuto;

4) bases fuertes, tales como hidróxidos, alcóxidos y fenóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos;

45 5) alcoholatos y fenolatos de diversos metales, tales como  $Ti(OR)_4$ ,  $Sn(OR)_4$  y  $Al(OR)_3$ , en donde R es alquilo o arilo, y los productos de reacción de los alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dicetonas y 2-(N,N-dialquilamino)alcoholes;

6) sales de carboxilato de metal alcalinotérreo, Bi, Pb, Sn o Al; y

7) compuestos de estaño tetravalente, y compuestos de bismuto, antimonio o arsénico tri- o pentavalente.

De particular interés son los carboxilatos de estaño y compuestos de estaño tetravalente. Los ejemplos de estos incluyen octoato estannoso, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimercapto de dibutilestaño, dialquilmercaptoácidos de dialquilestaño, óxido de dibutilestaño, dimercapto de dimetilestaño, diisooctilmercaptoacetato de dimetilestaño, y similares.

Los catalizadores se usan por regla general en cantidades pequeñas. Por ejemplo, la cantidad total de catalizador usada puede ser 0,0015 a 5, preferiblemente de 0,01 a 1 parte en peso por 100 partes en peso de componente (a).

Los catalizadores metálicos, en particular catalizadores de estaño, se usan típicamente en cantidades cercanas al extremo bajo de estos intervalos.

5 Se incluye preferiblemente uno o más tensioactivos de silicona en la formulación de espuma para ayudar a regular el tamaño de celda y/o estabilizar la espuma según se expande y se cura. Un tipo de tensioactivo de silicona útil es un tipo polidimetilsiloxano. Otro tipo útil de tensioactivo de silicona tiene una cadena principal de polisiloxano que está modificada con grupos poli(oxialquilenos). Se pueden usar mezclas que contienen al menos un tensioactivo de cada tipo.

10 Se pueden incluir diversos componentes adicionales en la formulación de espuma. Estas incluyen, por ejemplo, cargas, plastificantes, colorantes, conservantes, enmascarantes del olor, retardantes de llama, biocidas, antioxidantes, estabilizantes al UV y agentes antiestáticos.

15 La espuma se prepara a partir de los ingredientes anteriores mezclándolos para formar una formulación de espuma, y sometiendo la formulación de espuma a condiciones tales que la mezcla de reacción se cura para formar una espuma de poliuretano. Algunos o todos los ingredientes reactivos con isocianato pueden ser mezclados entre sí en diversas subcombinaciones antes de ser llevados al contacto con el poliisocianato orgánico. Los componentes están convenientemente a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 50°C cuando se lleva el isocianato orgánico al contacto con los materiales reactivos con isocianato. El curado, en muchos casos, tiene lugar adecuadamente sin la aplicación posterior de calor a la mezcla. Sin embargo, la mezcla de curado puede ser calentada si se desea para impulsar los procesos de polimerización y espumación.

20 La espuma se puede preparar de acuerdo con la invención por medio del llamado procedimiento de bloques de espuma o crecimiento libre o por diversos procedimientos de moldeo. En un procedimiento de bloques de espuma o crecimiento libre, los diversos componentes se introducen individualmente o en diversas subcombinaciones en un cabezal mezclador, donde son mezclados y dispensados en un canal. La mezcla dispensada típicamente se expande y se cura sin calor aplicado. En el procedimiento de bloques de espuma, la mezcla reaccionante se expande libremente o bajo una mínima restricción (tal como la que se puede aplicar debido al peso de una lámina o película de cubierta).

25 En un procedimiento de moldeo, se forma la mezcla de reacción y después se dispensa en un molde cerrado, donde se produce el curado. El molde puede ser calentado, pero hacer eso no es siempre necesario. Se pueden seleccionar las condiciones de moldeo para producir una piel integral en la superficie de la espuma moldeada. Se carga suficiente cantidad de la mezcla de reacción en el molde, de tal modo que la mezcla se expande y llena el molde y produce una espuma que tiene la densidad mencionada anteriormente. La mezcla se cura en el molde hasta que puede ser retirada sin daño o distorsión permanente. La espuma retirada del molde puede ser curada posteriormente calentándola después de que ha sido retirada del molde.

30 La espuma preparada de acuerdo con la invención tiene ventajosamente una densidad de núcleo en el intervalo de 24 a 128 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 24 a 64 kg/m<sup>3</sup>. La densidad se mide convenientemente según ISO 845, después de retirar cualquier piel exterior que pueda formarse durante el procedimiento de espumación.

35 Se ha encontrado que el copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno proporciona una espuma de poliuretano con resistencia a la tracción y/o resistencia al desgarro aumentadas, en comparación con una espuma similar preparada usando cualesquiera otros poliéter-poliol similares que no contienen la arquitectura de bloques internos/bloques externos del copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno de esta invención. Este aumento en la resistencia a la tracción y/o al desgarro se ve a menudo sin un aumento en la densidad de la espuma, sin pérdida significativa en alargamiento, y sin aumento en deformación permanente por compresión. Por lo tanto, esta invención ofrece una estrategia sencilla y barata para aumentar la resistencia a la tracción y/o el desgarro de una espuma de poliuretano.

40 Las espumas preparadas de acuerdo con la invención son útiles en diversas aplicaciones de embalaje, asientos y otras aplicaciones de acolchado, tales como colchones, cojines para muebles, asientos de automóviles, almohadillas de parachoques, equipos deportivos y médicos, revestimientos de cascos, asientos para pilotos, tapones para los oídos, y diversas otras aplicaciones para la amortiguación del ruido y la vibración.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se desea que limiten el alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

50 Ejemplo 1 y Muestras Comparativas A y B

Se alcoxila glicerina hasta un peso molecular de aproximadamente 800 polimerizando 12 moles de óxido de etileno y 3 moles de óxido de propileno por mol de glicerina en presencia de un catalizador de hidróxido de potasio. Esta etapa de alcoxilación se realiza en un reactor de flujo de pistón que tiene un volumen de aproximadamente 25 litros. Esto forma un compuesto intermedio que tiene cadenas de poliéter al azar de aproximadamente 234 de peso molecular. Estas cadenas de poliéter contienen aproximadamente 75% en peso de unidades oxietileno y 25% en peso de unidades oxipropileno. Cuando la segunda etapa de polimerización (descrita inmediatamente a

continuación) se completa, estas cadenas de poliéter constituirán los bloques internos de un copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno de la invención.

5 El compuesto intermedio es alimentado a un reactor de bucle que tiene un volumen de 60 litros. Se alimenta propilenglicol al reactor corriente arriba del punto en el que se añade el compuesto intermedio. Se alimenta óxido de propileno al reactor corriente abajo del punto en el que se añade el compuesto intermedio. El reactor de bucle se hace funcionar a un caudal de 7.500 kg/h, a una temperatura de 160°C, y en presencia de 40 ppm de un complejo catalítico de hexacianocobaltato de cinc. Se seleccionan las velocidades de alimentación y retirada de producto para añadir bloques de poli(oxipropileno) de aproximadamente 962 sobre los extremos del compuesto intermedio y sobre el extremo del propilenglicol. Esto produce una mezcla de aproximadamente 11% en peso de un poli(óxido de propileno) diol que tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000, y aproximadamente 89% en peso de un copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno trifuncional que tiene un peso molecular de aproximadamente 3.600 (Ejemplo de Polioliol 1). El peso molecular medio para el producto es aproximadamente 3.300. La funcionalidad media del producto es aproximadamente 2,82. El copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno tiene cadenas de poliéter terminadas en hidroxilo que se extienden desde el residuo de las moléculas de glicerina. Las cadenas de poliéter incluyen un bloque interno de aproximadamente 234 de peso molecular que contiene aproximadamente 75% en peso de unidades oxietileno y 25% en peso de unidades oxipropileno. Las cadenas de poliéter incluyen un bloque externo de óxido de propileno homopolimerizado. Los bloques externos tienen pesos de aproximadamente 962 de peso molecular. La porción de copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno del Ejemplo de Polioliol 1 contiene aproximadamente 14,6% en peso de unidades oxietileno. El Ejemplo de Polioliol 1 como un todo contiene 13% en peso de grupos oxietileno.

25 El Polioliol Comparativo A se prepara alcoxilando glicerina con óxido de propileno para formar un compuesto intermedio que tiene un peso molecular de aproximadamente 800. El compuesto intermedio es alimentado a un reactor de bucle que tiene un volumen de 60 litros. Se alimenta propilenglicol al reactor corriente arriba del punto en el que se añade el compuesto intermedio, a una velocidad de aproximadamente 1 mol de propilenglicol por 4,55 moles del compuesto intermedio. Se alimentan por separado óxido de propileno y óxido de etileno al reactor corriente abajo del punto en el que se añade el compuesto intermedio. Las proporciones de óxido de etileno y óxido de propileno se seleccionan para que el producto (Polioliol Comparativo A) contenga aproximadamente 13% de grupos oxietileno. El reactor de bucle se hace funcionar bajo las mismas condiciones que las descritas para el Ejemplo de Polioliol 1, siendo de nuevo las velocidades de alimentación y retirada de producto seleccionadas para producir un producto que tiene un peso molecular de 3.300. El Polioliol Comparativo A es una mezcla de un copolímero aleatorio difuncional de óxido de etileno y óxido de propileno y un polioliol trifuncional que tiene bloques internos constituidos en su totalidad por óxido de propileno y bloques externos de óxido de etileno y óxido de propileno polimerizados al azar. Este polioliol es representativo de polioliol de óxido de propileno/óxido de etileno polimerizados al azar que se usan comúnmente para producir espumas de poliuretano en bloques flexibles.

35 El Polioliol Comparativo B se prepara de la misma manera que el Ejemplo de Polioliol 1, excepto que el compuesto intermedio se prepara homopolimerizando óxido de etileno sobre glicerina, y las relaciones de óxido de etileno y óxido de propileno en la segunda etapa de polimerización se ajustan para producir un polioliol que contiene 13% de grupos oxietileno. El Polioliol Comparativo B representa generalmente el tipo de polioliol descrito en el documento CA 2.385.085, y se prepara para que tenga la misma funcionalidad de hidroxilo media y peso molecular que el Ejemplo de Polioliol 1.

45 La espuma de poliuretano del Ejemplo 1 se prepara procesando el Ejemplo de Polioliol 1 (100 partes), 0,05 partes de un catalizador de estaño, 0,15 partes de un catalizador de amina terciaria, 0,7 partes de un tensioactivo de silicona, 0,22 partes de octoato estannoso (SO) y 2,2 partes de agua con una mezcla 80/20 de los isómeros 2,4- y 2,6- de diisocianato de tolueno a un índice de 110. El procesamiento se realiza en una máquina de bloques de espuma Polymech usando tecnología de disposición horizontal de líquidos ("liquid laydown"). La anchura del transportador es 80 cm; la velocidad del mezclador es 6.500 rpm, las temperaturas de las materias primas son 23°C, y el rendimiento de polioliol es 20 kg/minuto. La espuma se deja crecer libremente y se cura.

50 Las espumas de poliuretano comparativas A y B se preparan de manera similar, sustituyendo los Polioliol Comparativos A y B, respectivamente, por el material del Ejemplo de Polioliol 1.

Se mide la densidad, deflexión de fuerza de compresión a 40%, resiliencia, resistencia al desgarro, resistencia a la tracción, alargamiento y deformación permanente por compresión a 50%, 75% y 90%. Los resultados se indican en la siguiente tabla.

Propiedad	Ejemplo o Muestra Comparativa		
	Ejemplo 1	Muestra Comp. A	Muestra Comp. B
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	41,0	39,3	40,7
Deflexión de fuerza de compresión a 40%, kPa	3,80	3,86	3,70
Resiliencia, %	55,2	53,5	54,1
Resistencia al desgarro, N/m	401	390	364
Resistencia a la tracción, kPa	100,8	87,4	88,1
Alargamiento, %	222	178	201
Deformación permanente por compresión, %			
50%	0,25	0,36	0,19
75%	1,18	0,96	0,21
90%	1,58	2,77	2,17

5 La espuma de poliuretano del Ejemplo 1 tiene un valor de DFC a 40%, resiliencia y deformación permanente por compresión comparable a los de las Muestras Comparativas. Sin embargo, la resistencia a la tracción es aproximadamente 10% mayor que la de cualquiera de las Muestras Comparativas, incluso después de ajustar para la ligeramente más alta densidad del Ejemplo 1. Este aumento en la resistencia a la tracción se consigue junto con un pequeño pero significativo aumento en alargamiento. La resistencia al desgarro también está aumentada en relación con ambas Muestras Comparativas. En este juego de ensayos, el polioliol que tiene un bloque interno constituido en su totalidad por EO (Polioliol Comparativo B) rinde de manera muy similar al Polioliol Comparativo A (el material polimerizado al azar). Entre esos dos polioliolos, no se ve que la distribución de las unidades oxietileno tenga un efecto significativo sobre las propiedades de la espuma. Sin embargo, cuando el óxido de etileno está distribuido en un bloque interno polimerizado al azar, terminado en bloques constituidos en su totalidad por PO (Ejemplo de Polioliol 1), se ve un aumento significativo en la resistencia a la tracción y el alargamiento, junto con un aumento en la resistencia al desgarro y sin pérdida en otras propiedades importantes.

10



## REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno que contiene dos o más cadenas de poliéter terminadas en hidroxilo que se extienden desde el residuo de un compuesto iniciador, en donde cada una de las cadenas de poliéter contiene un bloque interno y un bloque externo, teniendo cada uno de los bloques internos un peso molecular de aproximadamente 150 a 350 y conteniendo de 10 a 35% en peso de unidades oxipropileno y de 65 a 90% en peso de unidades oxietileno, y conteniendo cada uno de los bloques externos de 95 a 100% en peso de unidades oxipropileno y de 0 a 5% en peso de unidades oxietileno, y en donde además el copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno tiene un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000 y un contenido de oxietileno total de 5 a 18% en peso.
2. El copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno de la reivindicación 1, que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1.000.
3. El copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno de la reivindicación 1 o 2, en donde los bloques internos contienen de 20 a 30% en peso de unidades oxipropileno y de 70 a 80% en peso de unidades oxietileno y tienen un peso molecular de 180 a 300.
4. El copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno de cualquier reivindicación precedente, en donde los bloques externos contienen de 0 a 2% en peso de unidades oxietileno.
5. El copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno de cualquier reivindicación precedente, que tiene un contenido de oxietileno total de 12 a 18% en peso.
6. Un procedimiento para preparar una mezcla de poliéter-poliol(es), que comprende alcoxilar un compuesto iniciador que tiene un peso equivalente por hidrógeno de hidroxilo y/o amina de 30 a 150 y al menos dos hidrógenos de hidroxilo y/o amina por molécula con una mezcla de 65 a 90% en peso de óxido de etileno y de 10 a 35% en peso de óxido de propileno para formar un compuesto intermedio que tiene cadenas de poliéter con pesos moleculares de 150 a 350 que se extienden desde el residuo del compuesto iniciador, mezclar el compuesto intermedio con un compuesto iniciador diferente que tiene un peso equivalente por hidrógeno de hidroxilo y/o amina de 15 a 100 y al menos dos hidrógenos de hidroxilo y/o amina por molécula, y alcoxilar la mezcla resultante con óxido de propileno o una mezcla de al menos 95% en peso de óxido de propileno y hasta 5% en peso de óxido de etileno para formar una mezcla de poliéter-poliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000, y un contenido de oxietileno total de 5 a 18%.
7. Un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano, que comprende formar una formulación de espuma que contiene al menos
- (a) uno o más poliéter-poliol(es) que tiene(n) un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000, en donde al menos el 60% en peso del (de los) poliéter-poliol(es) es uno o más copolímeros de óxido de propileno/óxido de etileno que contienen dos o más cadenas de poliéter terminadas en hidroxilo que se extienden desde el residuo de un compuesto iniciador, en donde cada una de las cadenas de poliéter contiene un bloque interno y un bloque externo, teniendo cada bloque interno un peso molecular de aproximadamente 150 a 350 y conteniendo de 10 a 35% en peso de unidades oxipropileno y de 65 a 90% en peso de unidades oxietileno, y conteniendo cada bloque externo de 95 a 100% en peso de unidades oxipropileno y de 0 a 5% en peso de unidades oxietileno, y en donde además el copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno tiene un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000 y un contenido de oxietileno total de 5 a 18% en peso;
  - (b) al menos un agente de soplado;
  - (c) al menos un poliisocianato orgánico; y
  - (d) al menos un tensioactivo y al menos un catalizador para la reacción de un grupo isocianato con un grupo hidroxilo, y
- curar la formulación de espuma para formar una espuma de poliuretano.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde el copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1.000.
9. El procedimiento de la reivindicación 7 o 8, en donde los bloques internos del copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno contienen de 20 a 30% en peso de unidades oxipropileno y de 70 a 80% en peso de unidades oxietileno y tienen un peso molecular de 180 a 300.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en donde los bloques externos del copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno contienen de 0 a 2% en peso de unidades oxietileno.

11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en donde el copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno tiene un contenido de oxietileno total de 12 a 18% en peso.
12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7-11, en donde el agente de soplado incluye agua.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde el único agente de soplado es agua.
- 5 14. Una espuma de poliuretano preparada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-13.