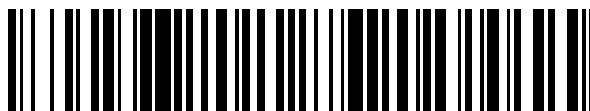


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 102**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2011** **E 11716915 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014** **EP 2563839**

54 Título: **Polieterpolioles, procedimiento para la preparación de polieterpolioles, así como su uso para la preparación de poliuretanos**

30 Prioridad:

30.04.2010 EP 10161562

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.03.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**KUNST, ANDREAS;
ELING, BEREND;
LÖFFLER, ACHIM;
LUTTER, HEINZ-DIETER;
HAN, WEI y
MÜLLER, JENS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 532 102 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

Polieterpolioles, procedimiento para la preparación de polieterpolioles, así como su uso para la preparación de poliuretanos

- 5 La presente invención se refiere a nuevos polieteroles, en especial polieteroles de base biológica, así como a un procedimiento para la preparación de los nuevos polieteroles y a su uso para la preparación de materiales de poliuretano, en especial espumas blandas de bloque de poliuretano y espumas blandas moldeadas de poliuretano.

10 En la presente divulgación se usan de manera normalizada las expresiones "compuesto de base biológica / materia prima de base biológica", "compuesto renovable / materia prima renovable", "compuesto natural / materia prima natural" y designan todos los compuestos, que no se producen a partir de materias primas fósiles, tal como petróleo, gas natural o carbón, a diferencia de los compuestos de la petroquímica, estos últimos se atribuyen a gas natural o petróleo materiales de partida.

15 La expresión "compuesto de base sólida / materia prima de base sólida" se refiere a una clase especial de compuestos de base biológica, y describe compuestos que se derivan de ácidos grasos, en particular ésteres de ácido graso. A este respecto la expresión "ésteres de ácido graso" se refiere a monoésteres, diésteres o triésteres de ácidos grasos; los triésteres mencionados en último lugar de ácidos grasos se denominan también triglicéridos. Los triglicéridos son constituyentes principales de grasas o aceites naturales, tales como por ejemplo aceite de ricino o aceite de soja.

El término "polieteroles" (polieterpolioles) en el sentido de la presente invención comprende también polioles, que comprenden tanto unidades éter como unidades éster.

20 Los polieteroles a base de materias primas renovables pueden prepararse por ejemplo mediante polimerización de apertura de anillo de óxidos de alquileo con el uso de moléculas iniciadoras de base biológica. Como moléculas iniciadoras de base biológica pueden usarse además sorbitol, azúcar o glicerol también ésteres de ácido graso que contienen grupos hidroxilo y / o ésteres de ácido graso modificados con hidroxilo, por ejemplo grasas o aceites que contienen grupos hidroxilo y / o derivados de grasa modificados con hidroxilo, tal como dioles dímeros a base de
25 grasa. La clase de las grasas o derivados de grasa que contienen grupos hidroxilo se usa ya hoy en día para la preparación de poliuretanos mediante reacción con isocianatos. Como ejemplos han de mencionarse en este contexto el aceite de ricino y el aceite de Lesquerella, ambos disponen por naturaleza de grupos hidroxilo y por lo tanto también pueden usarse directamente en formulaciones de poliuretano. En el caso de otros aceites naturales, tal como por ejemplo aceite de soja, aceite de girasol, aceite de colza o aceite de palma, para la posibilidad de uso
30 en formulaciones de poliuretano o para una reacción con óxidos de alquileo debe tener lugar la introducción de grupos hidroxilo mediante reacciones químicas, dado que éstos son en general triglicéridos de ácidos grasos saturados e insaturados y por lo tanto, por naturaleza no incluyen ningún grupo hidroxilo.

La modificación con hidroxilo, es decir, la introducción de grupos hidroxilo, tiene lugar por regla general de acuerdo con el estado de la técnica reinante, mediante reacciones de derivatización o mediante modificación de los dobles
35 enlaces de los ésteres de ácido graso insaturados. De acuerdo con el documento WO08073729 A2 o el documento WO04096744 A2 esto puede tener lugar por ejemplo mediante una hidroformilación de los dobles enlaces con hidrogenación posterior del aldehído. Además el experto conoce que los dobles enlaces de los aceites naturales pueden epoxidarse mediante reacciones con ácidos peroxocarbónicos. Las grasas epoxidadas que pueden obtenerse de este modo pueden hacerse reaccionar con formación de grupos hidroxilo con alcoholes, agua o de acuerdo con el documento WO2007019051A1 también con ácidos carboxílicos. La alcoxilación de las hidroxigrasas que pueden obtenerse de esta manera y la reacción para dar materiales de poliuretano se describe en el documento EP 0 259 722 B1. Así mismo, existe la posibilidad de introducir grupos hidroxilo mediante ozonólisis o también
40 mediante oxidación directa con oxígeno. Otra posibilidad de introducir funcionalidades hidroxilo en ésteres de ácido graso, se ha descrito en Adv. Synth. Catal. 2007, 349, 1604. De este modo, los dobles enlaces de las grasas naturales pueden hacerse reaccionar mediante reacción con monóxido de dinitrógeno en primer lugar para dar grupos carbonilo. Los grupos carbonilo pueden reducirse a continuación para dar grupos hidroxilo secundarios en presencia de hidrógeno o reactivos donadores de hidrógeno tales como hidruro de aluminio y litio.

45 Tal como ya se mencionó, las grasas que contienen grupos hidroxilo pueden prolongarse mediante reacciones catalíticas con óxidos de alquileo con cadenas de poliéter. Esta etapa de procedimiento permite ajustar los más diversos índices de hidroxilo. Además, la alcoxilación permite también la sustitución parcial de los polieteroles petroquímicos por polieteroles de base biológica, sin que deban tenerse en cuenta pérdidas con respecto a las propiedades mecánicas por ejemplo en espumas blandas de poliuretano (PU) o con respecto a la procesabilidad de los polieteroles en las formulaciones.

55 Dado que las grasas o derivados de grasas que contienen hidroxilo descritos incluyen grupos éster sensibles frente a condiciones básicas, en el caso de estos productos brutos de base biológica no puede recurrirse a la adición catalizada con hidróxido de metal alcalino clásica de óxidos de alquileo, dado que las moléculas iniciadoras se descomponen de lo contrario mediante reacciones de saponificación. Esto llevaría sin falta a malas propiedades mecánicas en aplicaciones de poliuretano y tiene además consecuencias negativas sobre la procesabilidad de los

polioles en las formulaciones de PU. Más bien, para esta etapa de procedimiento se recurre a la adición catalizada con DMC de óxidos de alquileo, dado que los catalizadores de DMC (DMC = cianuro de metal doble) permite la alcoxilación de los grupos hidroxilo sin degradación de las unidades éster en las moléculas iniciadoras. La preparación de productos de adición de óxido de alquileo a base de grasa por medio de catalizadores de DMC se ha descrito por ejemplo en el documento EP 1 112 243 B1 o también en el documento JP 5 163 342 A1 y en el documento WO 06047436 A1. El uso de alcoxilatos de aceite de ricino en espumas blandas de poliuretano describe el documento EP 1 537 159 B1.

En el caso de la preparación de espuma altamente elástica, también conocida como HR (espuma de *high resilience*), se usan por regla general polioles trifuncionales con peso molecular superior, en un intervalo de peso molecular típico de 4500-7500 g / mol. Tales polioles contienen en la mayoría de los casos glicerol o trimetilolpropano como molécula iniciadora, adicionando con bloques de óxido de propileno y óxido de etileno. El bloque de poli(óxido de etileno) en el lado exterior constituye por regla general el 13 - 23 % en peso, con respecto a todo el peso molecular. Mediante la adición de óxido de etileno se obtienen polioles con un contenido en grupos hidroxilo primarios entre el 80 y el 90 %. Debido a este alto contenido en grupos hidroxilo primarios los polioles de este tipo se denominan también polioles reactivos. Estos polioles reactivos o HR se usan tanto en espumas de bloque como en espumas moldeadas. La espuma HR se define en el método ASTM D3770-91; sin embargo en la industria se reconoce una amplia gama de espumas como espuma HR.

El experto conoce que con ayuda de la adición catalizada con DMC no puede obtenerse sin embargo ningún polieterol reactivo, que tienen que disponer de un alto porcentaje de grupos hidroxilo primarios terminales. No obstante, los polieteroles reactivos se necesitan en aquellos procedimientos de preparación de poliuretano, en los que depende de una rápida abbreacción de los grupos hidroxilo con los isocianatos. Este es en particular el caso cuando se producen elementos constructivos moldeados de poliuretano, tal como por ejemplo espumas blandas moldeadas de poliuretano o suelas de zapato de poliuretano. Esto depende para el procesador de tiempos de desmoldeo lo más cortos posibles, para que el uso de la instalación sea óptima y puedan prepararse la mayor cantidad posible de elementos constructivos de poliuretano en un tipo predeterminado. Hasta a hora, los polieteroles reactivos pueden obtenerse sin embargo sólo a través de alcoxilación catalizada con metal alcalino clásico, lo que hace que no sea posible el uso de moléculas iniciadoras de base biológica sensibles a bases debido a las reacciones secundarias mencionadas anteriormente tal como saponificaciones de los grupos éster.

Los documentos EP 1 842 866 A1 y EP 1 712 576 A1 describen procedimientos para la preparación de polieteroles a base de aceites naturales y su uso en espumas de poliuretano o elastómeros de poliuretano. En este documento se reivindica, entre otras cosas, también el procedimiento para la preparación de productos con un bloque terminal de poli(óxido de etileno) puro.

Sin embargo, el experto conoce que el uso de óxido de etileno puro como bloque de extremo en la adición catalizada con DMC en moléculas iniciadoras hidroxifuncionales lleva a productos inhomogéneos y turbios. Este fenómeno se ha descrito ya en la enseñanza del documento US 5 563 221 y puede explicarse de modo que el catalizador de DMC cataliza preferentemente la adición de óxido de etileno (EO) a los grupos hidroxilo primarios y no a los grupos hidroxilo secundarios. Esto lleva a que algunas cadenas de poliéter presenten bloques de extremo de poli(óxido de etileno) muy largos, mientras que otras cadenas de poliéter no presentan ningún bloque de extremo de poli(óxido de etileno). Dado que las moléculas con las cadenas de poli(óxido de etileno) largas son incompatibles con el bloque de núcleo de poliéter, que habitualmente se compone de un bloque de poli(óxido de propileno (PO)) hidrófobo o un bloque mixto de poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) con un porcentaje de poli(óxido de propileno), esto lleva a separaciones de fase que, debido a las mismas provocan un enturbiamiento visible indeseado de los productos. Los productos turbios, además, no son de fases estables durante largo tiempo; después de un tiempo de permanencia más largo se forma una mezcla de dos fases de fases ricas en poli(óxido de etileno) y fases pobres en poli(óxido de etileno). La mayor reactividad ya mencionada anteriormente de los grupos hidroxilo primarios con respecto a los grupos hidroxilo secundarios del bloque de núcleo de poliéter lleva además a que los productos sólo dispongan de un pequeño porcentaje de grupos hidroxilo primarios terminales, lo que es indeseable en el caso del uso para la preparación de espuma moldeada de poliuretano.

Una ventaja adicional de tales polioles es la estrecha ventana de proceso. Es decir, que, en función de la arquitectura de polioliol, por ejemplo en el caso de la preparación de poliuretano (PU) se obtienen espumas que o bien son demasiado inestables o bien son de célula demasiado cerrada. En el primer caso, en casos extremos, puede prepararse un colapso de la espuma, o se obtiene una espuma que es de célula más gruesa con densidades claramente superiores a lo esperado. En el caso mencionado en segundo lugar, las espumas muestran, en el caso extremo, una contracción o una permeabilidad al aire claramente reducida. Para eliminar estas carencias, por ejemplo en el documento DE102004047406, el peso molecular y el contenido en poli(óxido de etileno) en el polioliol se selecciona de modo que se obtienen espumas con buenas propiedades. En el documento EP97 / 00306 se limitó al 35 % la longitud del primer bloque de adición, compuesto por poli(óxido de propileno).

El documento EP 1 790 678 A1 describe un procedimiento para la preparación in situ de polieteroles a base de aceite vegetal mediante epoxidación / apertura de anillo de aceites naturales tal como por ejemplo aceite de soja con posterior alcoxilación catalizada con DMC. En el documento se describe que en una forma de realización pueden dosificarse preferentemente como bloque de extremo óxido de etileno puro o mezclas de óxido de propileno y óxido

de etileno con alto porcentaje de óxido de etileno, de modo que las cadenas de poliéter unidas a los triglicéridos modificados y los compuestos co iniciadores opcionalmente añadidos presentan del 40 al 100 % grupos terminales OH primarios. El experto conoce sin embargo que, para un porcentaje superior al 40 % de grupos hidroxilo terminales primarios, la relación de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno en el bloque de extremo debería ser tan alta que resultarían productos inevitablemente turbios e inhomogéneos.

Tal como ya se mencionó anteriormente, el documento EP 1 537 159 B1 describe el uso de productos de adición de óxido de alquileo catalizada con DMC en aceite de ricino para la preparación de espumas de poliuretano. En el mismo se menciona que los polieteroles presentan preferentemente un bloque de extremo de poli(óxido de propileno) puro. Estos productos pueden usarse adecuadamente en espumas blandas de bloque de poliuretano. Debido a la baja reactividad mencionada y al peso molecular relativamente bajo, pueden usarse sin embargo sólo de manera muy limitada en espumas blandas moldeadas de poliuretano HR o en espuma moldeada de poliuretano, así como suelas de zapatos. También cuando en este documento se menciona que para espumas blandas moldeadas se usan habitualmente polieteroles con un alto contenido en grupos hidroxilo primarios mediante un bloque de extremo de óxido de etileno puro, no se describe en detalle con qué procedimiento son accesibles productos de este tipo.

Los documentos EP 1 632 513 B1, EP 1 022 300 B1 y US 5 605 939 A1 describen procedimientos para la preparación o el uso de polieteroles reactivos, que disponen de un bloque de núcleo de poli(óxido de alquileo) catalizado con DMC y un bloque de extremo de poli(óxido de etileno) catalizado con metal alcalino. El procedimiento para la preparación de estos productos no puede emplearse sin embargo en ésteres de ácido graso con funcionalidad hidroxilo como componente iniciador, dado que tal como ya se mencionó anteriormente, se descompondrían en las condiciones básicas de la catálisis con metal alcalino.

En resumen, puede decirse que con la tecnología de DMC, hasta el momento sólo pueden obtenerse entonces polieteroles de base biológica de fases estables, cuando los productos presentan un bloque de extremo de poli(óxido de propileno) puro o un bloque mixto de poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) con alto porcentaje de poli(óxido de propileno). Tal como ya se mencionó, estos productos, debido a los grupos hidroxilo terminales secundarios, son sin embargo poco adecuados para la preparación de espumas moldeadas de poliuretano.

Los polieteroles reactivos, claros y de fases estables, de base biológica, son a pesar de todo de interés comercial precisamente debido a la discusión sobre la durabilidad.

Además, también en el caso de los polieteroles a bases de materias primas petroquímicas se desean las propiedades mencionadas.

Además, es deseable que los polieteroles, en particular los polieteroles de base biológica, puedan procesarse adecuadamente en formulaciones de poliuretano (PU) y que puedan proporcionar en los productos de PU propiedades mecánicas adecuadas. En particular, los polieteroles se usarán adecuadamente para la preparación de espumas blandas de bloque de poliuretano y espumas blandas moldeadas de poliuretano altamente elásticas.

Por lo tanto, era el objetivo de la presente invención desarrollar un procedimiento que permita el acceso a polieteroles reactivos, de fases estables y claros con propiedades de procesamiento y propiedades mecánicas ventajosas en formulaciones de PU, enfocándose en particular a la preparación a partir de materias primas de base biológica.

El objetivo de la presente invención pudo conseguirse porque la adición catalizada con DMC de los óxidos de alquileo a aceite de ricino tiene lugar en al menos dos secciones de procedimiento en al menos dos bloques de poli(óxido de alquileo) distintos, debiendo realizarse la adición en cada caso con el uso de óxido de etileno.

El objetivo de la presente invención es por lo tanto un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de polieterpolioles, en el que se hace reaccionar aceite de ricino con la ayuda de un catalizador de cianuro de metal doble en al menos dos secciones de procedimiento con en cada caso una mezcla de óxido de etileno y al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno.

Una "sección de procedimiento" en el sentido de la presente invención se refiere a, en cada caso, una de al menos dos fases distintas del procedimiento de acuerdo con la invención, que se diferencian entre sí por la composición respectiva de la mezcla que va a dosificarse de óxido de etileno y al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno, permaneciendo constante la composición respectiva de una mezcla en una sección de procedimiento durante un periodo de tiempo de al menos un minuto, preferentemente durante un periodo de tiempo de al menos 30 minutos. En este sentido han de considerarse aún como constantes, variaciones de la relación de masas de los compuestos contenidos en la mezcla respectiva de hasta el 1 %.

A este respecto el término "composición" significa en este contexto tanto los compuestos contenidos en la mezcla respectiva, como también sus relaciones de masas entre sí.

Esto significa por ejemplo, que en una primera sección de procedimiento durante una hora se dosifica una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno con una relación de masas constante. Tan pronto como después de una

parada de dosificación durante 30 minutos adiciones se dosifica una mezcla de óxido de etileno y óxido de 1,2-butileno con una relación de masas constante, esto representa una nueva sección de procedimiento.

Así mismo, por ejemplo en una primera sección de procedimiento podrían dosificarse durante dos horas una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno en una relación de masas constante de 40:60. En caso de que ahora esta relación de masas, por ejemplo después de una parada de dosificación o una adaptación continua, lenta ("rampa"), se varía y entonces se dosifica adicionalmente durante hora una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno en una relación de masas constante de 50:50, entonces esto representa así mismo una nueva sección de procedimiento.

La composición de la mezcla dosificada respectiva no tiene que diferenciarse en este sentido en una sección de procedimiento de todas las otras composiciones de las mezclas dosificadas en cada caso en todas las secciones de procedimiento individuales; es suficiente que la composición de la mezcla dosificada se diferencie en una sección de procedimiento específica de las composiciones específicas de las mezclas dosificadas de la sección de procedimiento anterior respectiva y de la sección de procedimiento siguiente dado el caso.

El cambio de una sección de procedimiento a la siguiente puede tener lugar a este respecto por ejemplo de modo que, en primer lugar, se dosifica una primera mezcla determinada con composición constante a lo largo de un cierto periodo de tiempo, entonces tiene lugar una parada de dosificación, y después de esto se dosifica una segunda mezcla con composición constante a lo largo de un cierto periodo de tiempo, diferenciándose la segunda mezcla de la primera mezcla por su composición.

Por otro lado, el cambio de una sección de procedimiento a la siguiente, puede tener lugar por ejemplo también de modo que en primer lugar se dosifica una primera mezcla determinada con composición constante a lo largo de un cierto periodo de tiempo, entonces se varía la composición de esta mezcla de manera continua, es decir, a través de una rampa, y después de esto se dosifica una segunda mezcla con composición constante a lo largo de un cierto periodo de tiempo, diferenciándose la segunda mezcla de la primera mezcla por su composición.

En una forma de realización preferida el procedimiento de acuerdo con la invención comprende exactamente dos secciones de procedimiento.

Los constituyentes de la mezcla respectiva de óxido de etileno y al menos un óxido de alquileno adicional distinto de óxido de etileno pueden dosificarse a través de en cada caso alimentaciones separadas, por separado en el recipiente de reacción, donde se forma entonces la mezcla respectiva *in situ*, o se reúnen ya antes de la entrada en el recipiente de reacción en una mezcla, por ejemplo en un recipiente adicional antepuesto.

Preferentemente, la reunión de la mezcla de los óxidos de alquileno es ya antes de la entrada en el recipiente de reacción.

Preferentemente se dosifican al mismo tiempo en las secciones de procedimiento individuales en cada caso óxido de etileno y al menos un óxido de alquileno adicional distinto de óxido de etileno, mediante lo cual está presente en el reactor en cada caso una mezcla de óxido de etileno y al menos un óxido de alquileno adicional distinto de óxido de etileno con composición constante.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se paran al mismo tiempo la dosificación del óxido de etileno y del al menos un óxido de alquileno adicional distinto de óxido de etileno al final de la última sección de procedimiento (aplicación del "cap" o bloque de extremo). "Al mismo tiempo" significa en este contexto, que las dosificaciones respectivas de los distintos óxidos de alquileno que, tal como se expuso anteriormente, pueden reunirse directamente *in situ* en el recipiente de reacción o ya antes de la entrada en el recipiente de reacción para dar una mezcla, se paran con una separación temporal de menos de 20 segundos, preferentemente menos de 10 segundos, de manera especialmente preferente menos de 5 segundos entre sí.

De esta manera se garantiza que la composición de la mezcla dosificada en la última sección de procedimiento permanezca constante hasta el final de la dosificación. Esto es de ayuda para evitar las desventajas mencionadas anteriormente tal como la formación de bloques de extremo de poli(óxido de etileno) más largos.

Se ha mostrado sorprendentemente que el uso de mezclas de óxido de alquileno / óxido de etileno para el primer bloque mixto o los primeros bloques mixtos (*core* / núcleo), que se produce o se producen en la primera o primeras secciones de procedimiento, es ventajoso para la claridad o la estabilidad de fases de los productos. El uso de bloques mixtos de óxido de alquileno / óxido de etileno en el bloque de extremo terminal, que se produce en la última sección de procedimiento, es ventajoso para la reactividad de los productos. Además los polieteroles de acuerdo con la invención pueden procesarse adecuadamente en formulaciones de poliuretano, lo que puede atribuirse presumiblemente al porcentaje de EO en el bloque de núcleo, y llevan en aplicaciones de PU a espumas de célula abierta.

Por lo tanto, los productos de acuerdo con la invención se diferencian estructuralmente de los polieteroles de espuma blanda moldeada clásicos en cualquier caso porque incluyen sobre todo o exclusivamente a) iniciadores a base de grasa, b) no disponen de ningún bloque de extremo de poli(óxido de etileno) puro, y c) no disponen de

ningún bloque de núcleo de poli(óxido de propileno) puro.

Como catalizadores de DMC (cianuro de metal doble) se usan preferentemente catalizadores de cianuro de metal doble a base de Co-Zn, Fe-Zn, y / o Ni-Zn; de manera especialmente preferente se usan catalizadores de hexacianocobaltato de zinc, tal como se describió por ejemplo en los documentos US 3 404 109, US 3 427 256, US 3 427 334, US 3 427 335, US 3 829 505, US 3 941 849, US 4 472 560, US 4 477 589, US 5 158 922, US 5 470 813, US 5 482 908, US 5 545 601, EP 0 700 949, EP 0 743 093, EP 0 761 708; WO 97 / 40086, WO 98 / 16310,

WO 00 / 47649 así como el documento JP 4 145 123. La concentración de catalizador se encuentra habitualmente entre 5 y 1000 ppm, preferentemente entre 20 y 250 ppm, de manera especialmente preferente entre 50 y 150 ppm, con respecto a la masa total del producto final que va a prepararse.

El catalizador de DMC o bien puede disponerse directamente como sólido o bien suspendido en un polietérol junto con el iniciador de base biológica. Como polietéroles en suspensión se usan por regla general de acuerdo con el estado de la técnica, productos de adición de óxido de alquileo de alcoholes di-, tri-, tetra- o pentahidroxilados tal como monopropilenglicol, dipropilenglicol, monoetilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol. Estos polietéroles en suspensión tienen habitualmente un peso molecular entre 300 y 5000 g / mol, preferentemente entre 300 y 1000 g / mol y se obtienen por regla general a través de la adición catalizada con metal alcalino de óxidos de alquileo.

Los óxidos de alquileo distintos de óxido de etileno, usados en el procedimiento de acuerdo con la invención en la mezcla respectiva, se seleccionan preferentemente del grupo que comprende óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno, óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno, epiclorhidrina, óxido de ciclohexeno, y óxidos de alquileo superiores tal como óxidos de α -alquileo C₅-C₃₀.

En una forma de realización preferida se usa en al menos una sección de procedimiento una mezcla de óxido de etileno y exactamente un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno.

En una forma de realización especialmente preferida se usa en todas las secciones de procedimiento en cada caso una mezcla de óxido de etileno y exactamente un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno.

En una forma de realización preferida, en al menos una sección de procedimiento al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno de la mezcla respectiva se selecciona del grupo que comprende óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno.

En una forma de realización así mismo preferida, en al menos una sección de procedimiento todos los óxidos de alquileo adicionales distintos de óxido de etileno de la mezcla respectiva se seleccionan del grupo que comprende óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno.

En una forma de realización especialmente preferida, en todas las secciones de procedimiento al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno de la mezcla respectiva se selecciona del grupo que comprende óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno.

En una forma de realización así mismo especialmente preferida, en todas las secciones de procedimiento todos los óxidos de alquileo adicionales distintos de óxido de etileno de la mezcla respectiva se seleccionan del grupo que comprende óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno.

En una forma de realización preferida adicional, en al menos una sección de procedimiento al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno de la mezcla respectiva es óxido de propileno.

En una forma de realización preferida adicional, en todas las secciones de procedimiento al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno de la mezcla respectiva es óxido de propileno.

En una forma de realización especialmente preferida, en al menos una sección de procedimiento se usa una mezcla que se compone de óxido de etileno y óxido de propileno. En una forma de realización especialmente preferida adicional, en todas las secciones de procedimiento se usa en cada caso una mezcla que se compone de óxido de etileno y óxido de propileno.

En una forma de realización especialmente preferida adicional, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende exactamente dos secciones de procedimiento, usándose en ambas secciones de procedimiento en cada caso una mezcla que se compone de óxido de etileno y óxido de propileno.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de poliéterpolioles, la mezcla de óxido de etileno y al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno en las secciones de procedimiento que preceden a la última etapa de procedimiento comprende en cada caso óxido de etileno, con respecto a la masa total de todos los óxidos de alquileo adicionales contenidos en la mezcla, distintos de óxido de etileno, en un porcentaje de masa en el intervalo de 35:65 a 1:99, preferentemente de 30:70 a 5:95.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de poliéterpolioles, la mezcla de

óxido de etileno y al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno en la última sección de procedimiento comprende óxido de etileno, con respecto a la masa total de todos los óxidos de alquileo adicionales contenidos en la mezcla, distintos de óxido de etileno, en un porcentaje de masa en el intervalo de 35:65 a 75:25, preferentemente de 40:60 a 70:30.

- 5 En el polieterol que puede prepararse de acuerdo con la invención, en una forma de realización preferida el porcentaje de masa de las unidades de óxido de etileno contenidas en total, con respecto a todas las unidades de óxido de alquileo contenidas, asciende a del 10 al 35 % en peso, preferentemente del 15 al 30 % en peso.

- 10 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, se produce por lo tanto en la primera sección de procedimiento en primer lugar un bloque de poli(óxido de alquileo), conteniendo el primer bloque de poli(óxido de alquileo) un cierto porcentaje de unidades de óxido de etileno (EO) y al menos una unidad de óxido de alquileo (AO) adicional. Entonces, en una segunda sección de procedimiento se produce un segundo bloque de poli(óxido de alquileo) y se adiciona al primer bloque de poli(óxido de alquileo), conteniendo el segundo bloque de poli(óxido de alquileo) así mismo unidades de EO y al menos una unidad de AO adicional, siendo distintas entre sí sin embargo las composiciones de los bloques, tal como se definió anteriormente.

- 15 Las unidades de óxido de alquileo contenidas además de las unidades de EO en los bloques de poli(óxido de alquileo) respectivos no tienen que ser necesariamente idénticas. De este modo pueden estar contenidas por ejemplo en el primer bloque de poli(óxido de alquileo) además de unidades de EO, unidades de óxido de propileno (PO), mientras que en el segundo bloque de poli(óxido de alquileo) pueden estar contenidas, además de unidades de EO, unidades de óxido de propileno y de óxido de 1,2-butileno.

- 20 Opcionalmente, en una o varias sección o secciones de procedimiento después de la preparación y la adición del segundo bloque de poli(óxido de alquileo), puede o pueden adicionarse un bloque de poli(óxido de alquileo) adicional o varios bloques de poli(óxido de alquileo) adicionales, diferenciándose a su vez la composición del bloque que va a adicionarse respectivo, tal como se definió anteriormente, de la composición del bloque precedente respectivo.

- 25 La adición de los óxidos de alquileo en las secciones de procedimiento respectivas tiene lugar habitualmente a temperaturas en el intervalo entre 60 °C y 180 °C, preferentemente entre 100 y 140 °C, a presiones en el intervalo entre 0 y 2 MPa (0 y 20 bar), preferentemente entre 0 y 1 MPa (0 y 10 bar). En una forma de realización especial, la adición de los distintos bloques mixtos de poli(óxido de alquileo) tiene lugar a temperaturas diferentes en cada caso en las secciones de procedimiento respectivas. La poliadición puede llevarse a cabo en sustancia o en un disolvente orgánico inerte, tal como tolueno y / o tetrahidrofurano. La cantidad de disolvente asciende habitualmente a del 10 % en peso al 30 % en peso, con respecto a la cantidad del producto final que va a prepararse.

La mezcla de la sustancia iniciadora de base biológica y del catalizador de DMC puede tratarse previamente antes del inicio de la reacción con óxidos de alquileo de acuerdo con la enseñanza del documento WO 98 / 52689 mediante separación.

- 35 En una forma de realización adicional pueden dosificarse, de manera análoga a la divulgación del documento DD 203734 / 735 y EP 879 259 B1, además de los óxidos de alquileo durante la síntesis, uno o varios alcoholes iniciadores adicionales (coiniciadores), que pueden ser idénticos o distintos de los dispuestos previamente. Tales compuestos iniciadores presentan preferentemente funcionalidades de 2 - 8. Ejemplos son propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-, 1,3-, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritrol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, brenzcatequina, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, condensados que contienen grupos metilol de formaldehído y fenol o melamina o urea, así como bases de Mannich.

- 40 Ejemplos de monoaminas o poliaminas opcionalmente añadidas son etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, hexametilendiamina, etanolamina, dietanolamina, dietilentriamina, anilina, piperazina, los isómeros de la toluendiamina y los isómeros del (diaminodifenil)metano. Preferentemente se añaden sin embargo coinciadores libres de grupos amino, dado que éstos no influyen negativamente en la actividad de DMC. Los coinciadores pueden haberse extendido previamente ya también en una etapa precedente mediante adición de óxido de alquileo, por ejemplo para licuarlos o para aumentar su compatibilidad con la mezcla de reacción.

- 45 Otros compuestos de coinciador adecuados son poliesteroles que, de acuerdo con el estado de la técnica reinante, se preparan por regla general mediante condensación catalizada de ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico o mezclas de los mismos con alcoholes polihidroxilados, tal como por ejemplo etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,1-O-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o mezclas de los mismos a temperaturas de 150 °C a 300 °C, preferentemente entre 180 y 230 °C, y a presión reducida. Preferentemente se usan a este respecto alcoholes dihidroxilados.

En una forma de realización particular, pueden disponerse previamente coiniciadores adicionales ya en el reactor. El iniciador o la mezcla de iniciadores o partes de los mismos pueden alimentarse al reactor también durante la reacción junto con el óxido de alquileo o los óxidos de alquileo de manera continua. En este sentido se dispone previamente habitualmente ya un producto de adición de óxido de alquileo conjuntamente en el reactor. Esto puede ser por ejemplo un producto de adición de los compuestos iniciadores expuestos anteriormente, en particular alcoholes iniciadores, o también el producto de reacción del procedimiento de acuerdo con la invención.

En una forma de realización adicional, puede retirarse del reactor, de manera análoga a la enseñanza de los documentos WO-A 97 / 29146 y WO-A 98 / 03571 así como el documento US 5 689 012 de manera continua el producto de reacción, de modo que pueda tener lugar de manera completamente continua todo el proceso de preparación. A este respecto puede alimentarse de manera continua también el catalizador de DMC, por regla general suspendido en un poliol.

La adición catalizada con DMC de los óxidos de alquileo puede llevarse a cabo de manera análoga a la enseñanza de los documentos US 2007 0265367, US 5 145 883, US 3 538 043, US 5 032 671, US 2007 0088146, WO 2007 020879, US 2008 0021154 en presencia de monómeros adicionales, tal como por ejemplo anhídridos cíclicos (tal como anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido piromelítico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido succínico) y / o ésteres cíclicos (tal como lactonas, en especial ϵ -caprolactonas, γ -butirolactona, latidas) y / o dióxido de carbono.

A este respecto, en una forma de realización, al menos uno de estos componentes adicionales puede prepararse a partir de materias primas renovables, por ejemplo mediante procesos de fermentación. Por ejemplo, puede prepararse ácido succínico mediante procesos de fermentación a partir de materias primas renovables que pueden hacerse reaccionar en una etapa de procedimiento adicional para dar anhídrido de ácido succínico. Estos monómeros pueden o bien disponerse previamente junto con el compuesto iniciador en el recipiente de reacción o bien dosificarse por completo o parcialmente junto con los óxidos de alquileo durante la reacción.

Tras finalizar la adición de los óxidos de alquileo se procesa el alcohol de poliéter por regla general de acuerdo con procedimientos habituales, eliminándose los óxidos de alquileo sin reaccionar así como los constituyentes fácilmente volátiles, habitualmente mediante destilación, separación por vapor de agua o gas y / u otros métodos de la desodorización. En caso necesario, puede tener lugar también una filtración.

A los productos de reacción que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden añadirse opcionalmente agentes antienviejimiento, tal como por ejemplo antioxidantes. Además pueden añadirse por ejemplo aditivos, que mejoran aún más la estabilidad de fases del poliol de acuerdo con la invención o mezclas del mismo con otros polioles y que ayudan a evitar el enturbiamiento de los polieteroles. Por regla general estos son componentes que son activos en la interfase. Hay muchas sustancias activas en superficie, por ejemplo tensioactivos y polialquilenglicoles, producidos por BASF SE con los nombres comerciales Lutensol®, Plurafac®, Pluronic®, Pluriol® y Emulan®, y también silicatos y tensioactivos que contienen silicona. Una clase adicional de tensioactivos se describe en el documento DE102008000243.

Como ejemplos adicionales se mencionan en este caso preparaciones comercialmente disponibles a base de dióxido de silicio tal como ES-P 150 de la empresa Evonik, Essen, o también tensioactivos no iónicos e iónicos, así como agua.

Un objeto adicional de la invención es un polieterpoliol, que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Los polieteroles a base de grasa, que pueden prepararse de acuerdo con la invención tienen por regla general índices de hidroxilo en el intervalo entre 100 y 10 mg de KOH/g, preferentemente en el intervalo entre 50 y 20 mg de KOH/g.

La funcionalidad de los polieteroles de base biológica, que pueden prepararse de acuerdo con la invención se encuentra por regla general entre 1,5 y 6, preferentemente entre 2 y 4. Los pesos moleculares se encuentran por regla general entre 1000 y 10.000 g / mol, preferentemente entre 1500 y 7000 g / mol, de manera especialmente preferente entre 2000 y 6000 g / mol.

La viscosidad de los productos de polieterol se encuentra por regla general entre 200 y 20.000 mPas, preferentemente entre 400 y 6000 mPas.

El porcentaje de grupos hidroxilo primarios terminales en los productos de polieterol se encuentra por regla general entre el 10 y el 40 %, preferentemente entre el 20 y el 40 %.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polieterpolioles se usa como catalizador de cianuro de metal doble hexacianocobaltato de zinc, comprendiendo el procedimiento dos secciones de procedimiento, y en el que la mezcla de al menos dos óxidos de alquileo distintos entre sí en ambas secciones de procedimiento en cada caso se compone de óxido de etileno y óxido de propileno, en el que en la primera sección de procedimiento la mezcla de al menos dos óxidos de alquileo distintos entre sí

comprende óxido de etileno y óxido de propileno en una relación de masas en el intervalo de 10:90 a 20:80, y en el que en la segunda sección de procedimiento la mezcla de óxido de etileno y al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno comprende óxido de etileno y óxido de propileno en una relación de masas en el intervalo de 50:50 a 70:30.

- 5 Un objeto adicional de la presente invención es por lo tanto un polieterpoliol, que puede prepararse a partir de aceite de ricino, óxido de etileno y óxido de propileno con el uso de un catalizador de DMC, con un índice de OH en el intervalo de 20 a 50 mg de KOH/g, una viscosidad de 500 a 1500 mPas, un índice de acidez de 0,001 a 0,1, y un contenido en grupos OH primarios en el intervalo del 20 % al 40 %.

- 10 Los polieteroles de acuerdo con la invención pueden usarse entre otras cosas también para la preparación de polieteroles cargados con sólidos (también denominados polieteroles poliméricos, polieteroles cargados con polímero o polieteroles de injerto).

Los polioles cargados con sólidos son un tipo especial de dispersiones de poliol.

- 15 Las dispersiones de poliol comprenden una fase continua (líquida) y una fase fija, que está dispersada en la fase continua. A este respecto, la fase continua comprende al menos un poliol, y opcionalmente componentes adicionales, tal como por ejemplo adicionalmente un poliisobuteno. La fase fija comprende al menos un material de relleno; los materiales de relleno se seleccionan a este respecto preferentemente de materiales de relleno poliméricos, orgánicos o inorgánicos, o una mezcla de los mismos.

En el caso de los polioles poliméricos, los materiales de relleno se seleccionan de materiales de relleno poliméricos, en particular de copolímeros de estireno con acrilonitrilo.

- 20 Los polioles de injerto o polioles poliméricos se usan en la industria del poliuretano (PU) como materia prima, para ajustar las propiedades de dureza y elasticidad en espumas blandas de PU. Se trata en este sentido por regla general de polieteroles (fase continua), que está cargados con un copolímero de estireno y acrilonitrilo (polímero de estireno-acrilonitrilo, SAN; como material de relleno, fase fija). El procedimiento de la preparación de los polioles poliméricos comprende la copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados con un macrómero.

- 25 Los polioles de este tipo se conocen desde hace mucho tiempo y se describen por ejemplo en el documento WO 03 / 78496. Las espumas producidas con el uso de polioles de injerto se caracterizan principalmente por una mayor dureza y una cualidad de células abiertas mejorada.

- 30 El macrómero cumple la función de la estabilización estérica de las partículas de SAN que se forman e impide por lo tanto una aglomeración o floculación de las partículas de SAN. Así mismo, mediante la cantidad usada de macrómero pueden ajustarse de manera controlada los tamaños de partícula. Como macrómeros se usan habitualmente polieteroles polifuncionales, que posteriormente se dotaron de un enlace insaturado, que puede polimerizarse por radicales con los comonómeros.

- 35 Preferentemente al menos uno, de manera especialmente preferente todos los materiales de relleno se seleccionan del grupo que comprende poliestireno, poli-(estireno-co-acrilonitrilo), poliacrilonitrilo, poliacrilato, polimetacrilato, poliolefina, tal como por ejemplo polipropileno, polietileno, poliisobutileno, polibutadieno, poliéster, poliamida, poli(cloruro de vinilo), poli(tereftalato de etileno), polietilenglicol, azufre, fósforo, materiales de silicato (tal como por ejemplo nanopartículas de sílice), óxidos de metal, carbonatos de metal, sales inorgánicas, pigmentos inorgánicos, carbono (tal como por ejemplo grafito, nano-tubos, fibras), melamina, urea, celulosa (tal como por ejemplo fibras, nanopartículas, celulosa cristalina).

- 40 Los materiales de relleno pueden mezclarse entre sí, y la cantidad total de los materiales de relleno, con respecto a la preparación total, asciende preferentemente a entre el 1 y el 70 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 5 y el 60 % en peso.

La distribución de los materiales de relleno puede ser monomodal, bimodal o multimodal.

- 45 En una forma de realización, el tamaño de partícula de al menos uno, preferentemente de todos los materiales de relleno, asciende en cada caso a 0,05 μm - 500 μm , de manera especialmente preferente a 0,1 μm -20 μm .

Un objetivo adicional de la presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de polieteroles cargados con sólidos, en el que se hace reaccionar un polieterol que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención con al menos un monómero insaturado en presencia de un macromonómero.

- 50 A este respecto, los monómeros insaturados se seleccionan preferentemente del grupo que comprende estireno, α -metilestireno y acrilonitrilo.

El macromonómero es preferentemente de acuerdo con la enseñanza del documento WO 99031160 A1 o el documento US 4 954 561 B1 un producto de reacción de un polieterpoliol polifuncional con una funcionalidad de 2-6,

- preferentemente de 3-6 y un peso molecular medio de 1.000 - 50.000, preferentemente de 5.000 - 20.000 con un isocianato etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales, preferentemente 1,1-dimetil-meta-isopropenilbencilisocianato (TMI) o metacrilato de isocianatoetilo (IEM). Como alternativa, el macrómero puede ser también un producto de reacción de un polieterpoliol polifuncional con una funcionalidad de 2-6, preferentemente de 3-6 y un peso molecular medio de 1.000 - 50.000, preferentemente de 5.000 - 20.000 con un anhídrido cíclico insaturado, preferentemente anhídrido de ácido maleico con posterior reacción de la etapa intermedia resultante con óxidos de alquileo. Una posibilidad adicional consiste en usar un macrómero que puede prepararse de acuerdo con la enseñanza del documento EP 1 624 004 B1 mediante reacción de un polieterpoliol polifuncional con un (met)acrilato o ácido (met)acrílico.
- 10 Como polieteroles cargados con sólidos se mencionan también polioles de poliadición de poliisocianato (polioles de PI-PA). La presente invención se refiere además también a un procedimiento para la preparación de polioles de poliadición de poliisocianato (polioles PIPA), en el que se hacen reaccionar poliisocianatos, preferentemente toluilendiisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato (MDI) y / o polimetilenpolifenilendiisocianatos (MDI bruto) con compuestos de bajo peso molecular, que presentan varias funcionalidades hidroxilo, funcionalidades amino
- 15 primarias y / o funcionalidades amino secundarias, en presencia de compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos con un peso molecular en el intervalo de 500 a 10000 g / mol así como opcionalmente catalizadores. A este respecto, los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos se seleccionan preferentemente del grupo de los polieterpolioles que pueden prepararse de acuerdo con la invención. Los compuestos de bajo peso molecular se seleccionan preferentemente del grupo de las
- 20 alcanolaminas, en particular trietanolamina y / o dietanolamina de manera análoga a la enseñanza del documento WO 00 / 73364 A1.
- También polioles con poliureas dispersadas, también denominados polioles de dispersión de poliurea (polioles PHD), entran en la clase de los polieterpolioles cargados con sólidos y son por lo tanto objeto de la presente invención.
- 25 Para su preparación se usan poliaminas con grupos amino primarios y / o secundarios, que se hacen reaccionar con mono-, di- y / o poliisocianatos para dar dispersiones de poliurea. Los polieteroles de base usados son en la mayoría de los casos difuncionales y/o de funcionalidad superior.
- Preferentemente, los polieteroles de base se seleccionan del grupo de los polieteroles que pueden prepararse de acuerdo con la invención.
- 30 En una forma de realización adicional de un polieterol cargado con sólido se usa como agente protector contra la llama una dispersión de melamina en relación con al menos una aína así como al menos un isocianato orgánico y / u orgánico modificado en el componente de poliol. En este sentido, los polioles se seleccionan preferentemente del grupo de los polieterpolioles que pueden prepararse de acuerdo con la invención.
- El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polieteroles cargados con sólidos puede comprender también etapas de un procedimiento de emulsión en fundido, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 2009 138 379 A2 así como los documentos WO 0 228 937 A2 y WO 09 155 427 A2.
- 35 Un objetivo adicional de la presente invención se refiere al uso del polieterpoliol que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, y / o del polieterol cargado con sólido que puede prepararse a partir del polieterol que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, para la preparación de poliuretanos y / o formulaciones de poliuretano, en particular de formulaciones de espuma blanda de bloque de poliuretano, formulaciones de espuma blanda moldeada de poliuretano, formulaciones para zapatos de poliuretano o formulaciones de elastómero de poliuretano.
- 40 Los polieteroles de acuerdo con la invención pueden usarse en distintas aplicaciones de poliuretano, sobre todo cuando los poliuretanos deben presentar propiedades elásticas, tal como por ejemplo en el caso de elastómeros.
- 45 Los polieteroles de acuerdo con la invención pueden usarse de manera ventajosa en la preparación de espumas blandas moldeadas de poliuretano o de bloque de poliuretano altamente elásticas. En la preparación de espumas blandas moldeadas de poliuretano o de bloque de poliuretano altamente elásticas se hacen reaccionar estos polioles con MDI, TDI o MDI / mezclas de TDI o con los prepolímeros terminados en isocianato correspondientes. A este respecto, los polieteroles de base petroquímica usados habitualmente pueden sustituirse o bien parcial o bien
- 50 completamente por los polieteroles de acuerdo con la invención.
- Las espumas blandas de poliuretano altamente elásticas típicas presentan valores de elasticidad de rebote de acuerdo con la norma DIN EN ISO 8307 del 45-60 %. (The poliuretanes book, Randall, Lee, eds. Wiley 2002, ISBN 0470850418). Los polioles necesarios se denominan habitualmente también como polioles reactivos o HR. Los polioles reactivos tienen habitualmente un bloque de extremo de poli(óxido de etileno) del 13 al 20 %, mediante lo cual los polioles presentan del 80 al 90 % de grupos hidroxilo reactivos primarios.
- 55 Los polioles de acuerdo con la invención tienen habitualmente contenidos en EO similares, pero se diferencia en el porcentaje de grupos hidroxilo primarios (véase anteriormente).

Sorprendentemente se descubrió que los polioles de acuerdo con la invención pueden usarse como poliol principal en el componente A (componente de poliol) de una formulación de espuma típica para espumas blandas de poliuretano altamente elásticas. La expresión poliol principal significa en este contexto que el poliol está ocupado con más del 50 % en peso del componente A total.

5 Un objetivo adicional de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la preparación de espumas blandas de poliuretano mediante reacción catalizada de

- a) poliisocianatos con
- b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato
- c) agentes expansivos,

10 caracterizado porque los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato contienen b)

- bi) 40-100 partes en peso del polieterol que puede prepararse de acuerdo con la invención
- bii) 0-60 partes en peso de un poliol reactivo convencional
- biii) 0-60 partes en peso de un poliol de injerto
- 15 biv) 0-10 partes en peso de un poliol de apertura celular
- bv) 0-10 partes en peso de un agente reticulante.

Los polieteralcoholes bi) descritos pueden hacerse reaccionar solos o en mezcla con otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato para dar espumas blandas de poliuretano.

20 La preparación de las espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención tiene lugar mediante reacción de los polieteralcoholes con poliisocianatos. La reacción tiene lugar habitualmente en presencia de agentes expansivos, catalizadores y sustancias auxiliares y / o aditivos habituales. Con respecto a las sustancias de uso usadas puede decirse en detalle lo siguiente.

25 Como poliisocianatos a) se usan todos los isocianatos con dos o varios grupos isocianato en la molécula. A este respecto pueden usarse isocianatos alifáticos, tal como hexametildiisocianato (HDI) o isoforondiisocianato (IPDI), o preferentemente isocianatos aromáticos, tal como toluilendiisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato (MDI) o mezclas de difenilmetandiisocianato y polimetilfenilfenilpoliisocianatos (MDI bruto). Es también posible usar isocianatos que se modificaron mediante la incorporación de grupos uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato, uretonimina y otros grupos, los denominados isocianatos modificados.

30 Preferentemente se usan como poliisocianatos a) TDI o MDI, sus homólogos superiores y / o sus productos de reacción con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

Para la preparación de espumas blandas de bloque se usa en particular TDI, mientras que en la preparación preferida de espumas moldeadas se usan preferentemente MDI y sus homólogos superiores.

35 Como compuestos con al menos dos grupos reactivos con grupos isocianato, que se usan, en caso necesario, en mezcla con los polieteralcoholes de acuerdo con la invención, se usan preferentemente polioles. Entre los polioles tienen los polieterpolioles y los poliesterpolioles la mayor importancia técnica. Los polieterpolioles usados para la preparación de poliuretanos se producen en la mayoría de los casos mediante adición catalizada por base de óxidos de alqueno, en particular óxido de etileno y / u óxido de propileno, en sustancias iniciadoras de funcionalidad H. Los poliesterpolioles se producen en la mayoría de los casos mediante esterificación de ácidos carboxílicos polifuncionales con alcoholes polihidroxilados. Los polioles usados presentan preferentemente un índice de hidroxilo en el intervalo entre 20 y 100 mg de KOH/g y una funcionalidad en el intervalo entre 2 y 4.

40 De manera especialmente preferente se añaden polioles reactivos convencionales (bii), con índices de OH de 20-40 mg de KOH/g, en particular de 25-35 mg de KOH/g, con un bloque de extremo de óxido de etileno del 10 al 30 % en peso, en particular del 13 al 23 %, y una funcionalidad media de 2-6, en particular de 3-5. Con funcionalidad media quiere decirse en este caso la funcionalidad media del iniciador o de la mezcla de iniciadores. Como iniciadores pueden usarse por ejemplo glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, trietanolamina y etilendiamina o mezclas de los mismos.

45 En una forma de realización particular de la invención, el componente b) puede contener al menos un denominado poliol de injerto (biii). Los polioles de este tipo se preparan, tal se mencionó anteriormente, por regla general mediante polimerización *in situ* de monómeros etilénicamente insaturados, en particular estireno y / o acrilonitrilo, en polioles de soporte, preferentemente polieteralcoholes.

50 En una forma de realización particular el poliol de soporte es igual a (bi).

La polimerización tiene lugar habitualmente en presencia de iniciadores, reguladores de polimerización y polioles con enlaces etilénicamente insaturados incorporados, con frecuencia también denominados macrómeros. Los polioles de este tipo se conocen desde hace tiempo y se describen por ejemplo en el documento WO 03 / 78496.

Poliolios de injerto preferidos para el procedimiento de acuerdo con la invención tienen un índice de hidroxilo en el intervalo entre 10 y 50 mg de KOH/g, una funcionalidad de 2 a 4 y un contenido en sólidos del 35 al 50 % en peso. Las espumas producidas con el uso de polioliolios de injerto se caracterizan en la mayoría de los casos por una dureza superior y una mejor cualidad de células abiertas mejorada.

- 5 Además, pueden añadirse preferentemente otros polioliolios, tal como óxido de etileno-óxido de propileno-poliéter-polioliolios con un contenido en óxido de etileno del 50-80 % e índices de hidroxilo de 28-55 mg de KOH/g (polioliolios *celloponer*, biv). Tales polioliolios se usan para mejorar el procesamiento y las propiedades mecánicas.

- A los compuestos con al menos dos grupos reactivos con grupos isocianato pertenecen también los extensores de cadena y / o agente reticulante (*crosslinker*), que pueden usarse conjuntamente de manera opcional (bv). A este respecto se trata de al menos aminas y / o alcoholes difuncionales con pesos moleculares en el intervalo de 60 a 400 g / mol.

- 15 Como agente expansivo (c) se usan en la mayoría de los casos agua, compuestos gaseosos a la temperatura de reacción de la reacción de uretano, inertes frente a los materiales de partida de los poliuretanos, y / o los denominados agentes expansivos físicamente activos, así como mezclas de los mismos. Como agente expansivo físicamente activos se usan en la mayoría de los casos hidrocarburos con 2 a 6 átomos de carbono, hidrocarburos halogenados con 2 a 6 átomos de carbono, cetonas, acetales, éteres, gases inertes tales como dióxido de carbono o gases nobles.

- 20 Como catalizadores se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de espumas blandas de PU preferentemente compuestos de amina y / o compuestos de metal, en particular sales de metales pesados y / o compuestos metalorgánicos. En particular se usan como catalizadores aminas terciarias conocidas y / o con compuestos de metal orgánicos. Como compuestos de metal orgánicos se tienen en cuenta por ejemplo compuestos de estaño, tal como por ejemplo sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexanoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestano (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, maleato de dibutil-estaño y diacetato de dioctilestano. Como aminas orgánicas habituales para este fin se mencionan a modo de ejemplo: trietilendiamina, bis(N,N-dimetilaminoetil) éter, N,N-dimetiletanolaminas, dimetil-2-hidroxi(propil)1,3-propilendiamina, N,N-dimetilhexadecilamina, pentametildipropilentriamina, trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano, tributilamina, dimetilbencilamina, N,N,N',N'-tetrametiletiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexan-1,6-diamina, dimetilciclohexilamina. Los catalizadores descritos pueden usarse individualmente o en forma de mezclas.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de espumas blandas de PU pueden añadirse agentes auxiliares y / o aditivos adicionales, tal como por ejemplo agentes de separación, agentes protectores de la llama, colorantes, materiales de relleno y / o agentes de refuerzo.

- 35 En la técnica es habitual mezclar todas las sustancias de uso con excepción de los poliisocianatos para dar un denominado componente de polioliol (componente A) y hacerlos reaccionar con los poliisocianatos para dar el poliuretano.

La preparación de los poliuretanos puede tener lugar de acuerdo con el procedimiento *one-shot* o de acuerdo con el procedimiento de prepolímero.

- 40 Una visión general sobre las sustancias de uso para la preparación de poliuretanos así como los procedimientos empleados para ello se encuentra por ejemplo en *Kunststoffhandbuch*, volumen 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag München, Viena, 1ª edición 1966, 2ª edición 1983 y 3ª edición 1993.

Las espumas blandas de poliuretano producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se caracterizan por una alta permeabilidad al aire y buenas propiedades mecánicas, en particular una alta elasticidad de rebote.

- 45 Los polieteroles de acuerdo con la invención pueden usarse por ejemplo así mismo para la preparación de espumas blandas de acuerdo con el proceso de espuma termomoldeada. En este sentido se usa habitualmente TDI (tolueno-2,4-diisocianato) como componente de isocianato. Los polioliolios pueden usarse así mismo para la producción de suelas de zapato de poliuretano. En este proceso se usa preferentemente MDI (dimetil-metano-isocianato) como componente de isocianato. Así mismo, los polioliolios de acuerdo con la invención pueden usarse para la producción de recubrimientos, adhesivos, sellantes o elastómeros de poliuretano ("Coatings, adhesives, sealants, elastomers", C.A.S.E.).

- 55 La polioliolios de acuerdo con la invención no pueden usarse sólo en el componente A (componente de polioliol) de la formulación de poliuretano, sino también en el componente B (componente de isocianato) en forma de prepolímeros. Los prepolímeros a base de los polioliolios de acuerdo con la invención pueden usarse en todas las aplicaciones mencionadas. Los prepolímeros terminados con isocianato se preparan mediante reacción de los polieteroles de acuerdo con la invención con un exceso del isocianatos orgánico o de mezclas de distintos isocianatos orgánicos.

Los polieteroles de acuerdo con la invención pueden usarse en combinación con polioles de base petroquímica, tal como los ya mencionados poliéteres y poliésteres, así como también con poliacetales, policarbonatos, polieterésteres, poliestercarbonatos, politioéteres, poliamidas, poliesteramidas, polisiloxanos, polibutadienos y / o poliacetonas en formulaciones de poliuretano.

- 5 Las formulaciones, en particular las formulaciones de espuma blanda de poliuretano, en las que pueden usarse los polieteroles de acuerdo con la invención, contienen por regla general aditivos adicionales tales como estabilizadores de espuma, catalizadores, reguladores celulares, retardadores de reacción, agentes protectores contra la llama, plastificantes, pigmentos o materiales de relleno.

- 10 En una forma de realización preferida un poliuretano, que se produjo con el uso de los polieterpolioles de acuerdo con la invención, contiene al menos el 1 % en peso, preferentemente más del 3 %, de manera especialmente preferente más del 5 % de la materia prima renovable usada en la formulación.

La invención se explicará en detalle en los siguientes ejemplos, sólo ilustrando los ejemplos la invención, sin embargo no limitando en modo alguno el alcance de la invención.

Ejemplos

- 15 General

Lupranol® 1100 es un polieterol difuncional de BASF Polyurethanes GmbH con índice de hidroxilo de 104 mg de KOH/g.

Síntesis de los polieteroles de acuerdo con la invención

Ejemplo A

- 20 Se dispusieron previamente 144,6 kg de aceite de ricino DAB 10 con un índice de hidroxilo de 162 mg de KOH/g en un autoclave de presión y se mezclaron con 1,85 kg de una suspensión al 5,4 % de un catalizador de hexacianocobaltato de zinc en Lupranol® 1100. Después de haberse inertizado la mezcla de reacción tres veces con nitrógeno, se evacuó para la eliminación del agua durante aproximadamente 30 minutos hasta 15 mbar a 130 °C. A
- 25 continuación se dosificó en primer lugar para la activación del catalizador de DMC una mezcla de 13 kg de óxido de propileno y 2 kg de óxido de etileno a la mezcla de reacción en el plazo de 10 minutos. Después de la activación del catalizador, que se apreció mediante un aumento de temperatura en combinación con una caída de presión en el reactor, se dosificaron en primer lugar 341 kg adicionales de óxido de propileno y 47,9 kg de óxido de etileno a la mezcla de reacción en el plazo de 90 minutos. Tras finalizar la dosificación de monómeros y tras alcanzarse una presión del reactor constante se aumentó la presión del reactor con nitrógeno hasta 0,35 MPa (3,5 bar) y se dosificó
- 30 una mezcla de 46,6 kg de óxido de propileno y 69,8 kg de óxido de etileno como bloque de extremo. A continuación siguió a su vez una fase de reacción posterior, hasta que se alcanzó una presión de reacción constante. Después se separaron por destilación a vacío los constituyentes volátiles y se sacó el producto. se obtuvieron de este modo 650 kg del polieterol de base biológica deseado en forma de un líquido claro, de fase estable, ligeramente amarillento, viscoso.

Índice de hidroxilo:	34,4 mg de KOH/g	(norma DIN 53240)
Viscosidad (a 25 °C):	1035 mPas	(norma DIN 51550)
Índice de acidez:	0,012 mg de KOH/g	(norma DIN EN ISO 2682)
Índice de agua:	0,027 %	(norma DIN 51777)
Índice de color Hazen:	35 mg de Pt/t	(norma DIN 53409)
Grupos hidroxilo primarios:	26 %	(determinación mediante espectroscopía de RMN de ¹ H)
Valor de pH:	7,7	

35

Ejemplo B

- Se dispusieron previamente 144,6 kg de aceite de ricino DAB 10 con un índice de hidroxilo de 162 mg de KOH/g en un autoclave de presión y se mezclaron con 1,85 kg de una suspensión al 5,4 % de un catalizador de hexacianocobaltato de zinc en Lupranol® 1100. Después de haberse inertizado la mezcla de reacción tres veces con
- 40 nitrógeno, se evacuó para la eliminación del agua durante aproximadamente 30 minutos hasta 15 mbar a 130 °C. A continuación se dosificó en primer lugar para la activación del catalizador de DMC una mezcla de 13 kg de óxido de propileno y 2 kg de óxido de etileno a la mezcla de reacción en el plazo de 10 minutos. Después de la activación del catalizador, que se apreció mediante un aumento de temperatura en combinación con una caída de presión en el reactor, se dosificaron en primer lugar 335 kg adicionales de óxido de propileno y 37,9 kg de óxido de etileno a la
- 45 mezcla de reacción en el plazo de 90 minutos. Tras finalizar la dosificación de monómeros y tras alcanzarse una presión del reactor constante se aumentó la presión del reactor con nitrógeno hasta 0,35 MPa (3,5 bar) y se dosificó una mezcla de 53,2 kg de óxido de propileno y 79,8 kg de óxido de etileno como bloque de extremo. A continuación siguió a su vez una fase de reacción posterior, hasta que se alcanzó una presión de reacción constante. Después se separaron por destilación a vacío los constituyentes volátiles y se sacó el producto. Se obtuvieron de este modo 650

kg del polieterol de base biológica deseado en forma de un líquido claro, de fase estable, ligeramente amarillento, viscoso.

Índice de hidroxilo:	35,2 mg de KOH/g	(norma DIN 53240)
Viscosidad (a 25 °C):	1000 mPas	(norma DIN 51550)
Índice de acidez:	0,010 mg de KOH/g	(norma DIN EN ISO 2682)
Índice de agua:	0,017 %	(norma DIN 51777)
Índice de color Hazen:	30 mg de Pt/t	(norma DIN 53409)
Grupos hidroxilo primarios:	25 %	(determinación mediante espectroscopía de RMN de ¹ H)
Valor de pH:	7,7	

Ejemplo C

- 5 Se dispusieron previamente 144,6 kg de aceite de ricino DAB con un índice de hidroxilo de 162 mg de KOH/g en un autoclave de presión y se mezclaron con 1,85 kg de una suspensión al 5,4 % de un catalizador de hexacianocobaltato de zinc en Lupranol® 1100. Después de haberse inertizado la mezcla de reacción tres veces con nitrógeno, se evacuó para la eliminación del agua durante aproximadamente 30 minutos hasta 15 mbar a 130 °C. A continuación se dosificaron en primer lugar para la activación del catalizador de DMC una mezcla de 13 kg de óxido de propileno y 2 kg de óxido de etileno a la mezcla de reacción en el plazo de 10 minutos. Después de la activación del catalizador, que se apreció mediante un aumento de temperatura en combinación con una caída de presión en el reactor, se dosificaron en primer lugar 350 kg adicionales de óxido de propileno y 93,6 kg de óxido de etileno a la mezcla de reacción en el plazo de 90 minutos. Tras finalizar la dosificación de monómeros y tras alcanzarse una presión del reactor constante se aumentó la presión del reactor con nitrógeno hasta 0,35 MPa (3,5 bar) y se dosificó una mezcla de 25,0 kg de óxido de propileno y 37,5 kg de óxido de etileno como bloque de extremo. A continuación siguió a su vez una fase de reacción posterior, hasta que se alcanzó una presión de reacción constante. Después se separaron por destilación a vacío los constituyentes volátiles y se sacó el producto. Se obtuvieron de este modo 650 kg del polieterol de base biológica deseado en forma de un líquido claro, de fase estable, ligeramente amarillento, viscoso.

Índice de hidroxilo:	35,8 mg de KOH/g	(norma DIN 53240)
Viscosidad (a 25 °C):	958 mPas	(norma DIN 51550)
Índice de acidez:	0,012 mg de KOH/g	(norma DIN EN ISO 2682)
Índice de agua:	0,015 %	(norma DIN 51777)
Índice de color Hazen:	30 mg de Pt/t	(norma DIN 53409)
Grupos hidroxilo primarios:	26 %	(determinación mediante espectroscopía de RMN de ¹ H)
Valor de pH:	7,9	

Síntesis de los ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo A

- 25 Se dispusieron previamente 951 g de aceite de ricino DAB 10 con un índice de hidroxilo de 162 mg de KOH/g en un autoclave de presión y se mezclaron con 14,0 g de una suspensión al 5,47 % de un hexacianocobaltato de zinc en Lupranol® 1100. Después de haberse inertizado la mezcla de reacción tres veces con nitrógeno, se evacuó para la eliminación del agua durante aproximadamente 30 minutos hasta 15 mbar a 130 °C. A continuación se dosificó en primer lugar para la activación del catalizador de DMC una mezcla de 85,2 g de óxido de propileno y 11,4 g de óxido de etileno a la mezcla de reacción en el plazo de 10 minutos. Después de la activación del catalizador, que se apreció mediante un aumento de temperatura en combinación con una caída de presión en el reactor, se dosificaron en primer lugar 2578,4 g adicionales de óxido de propileno y 345,6 g de óxido de etileno a la mezcla de reacción en el plazo de 90 minutos. Tras finalizar la dosificación de monómeros y tras alcanzarse una presión del reactor constante se aumentó la presión del reactor con nitrógeno hasta 0,35 MPa (3,5 bar) y se dosificó una mezcla de 82,4 g de óxido de propileno y 329,5 g de óxido de etileno como bloque de extremo. A continuación siguió a su vez una fase de reacción posterior, hasta que se alcanzó una presión de reacción constante. Después se separaron por destilación a vacío los constituyentes volátiles y se sacó el producto. Se obtuvieron de este modo 4300 g de un polieterol turbio, que se separa en dos fases después de varios días.

Índice de hidroxilo:	36,2 mg de KOH/g	(norma DIN 53240)
Viscosidad (a 25 °C):	1040 mPas	(norma DIN 51550)
Grupos hidroxilo primarios:	32 %	(determinación mediante espectroscopía de RMN de ¹ H)

Ejemplo comparativo B

- 40 Se dispusieron previamente 969,3 g de aceite de ricino DAB 10 con un índice de hidroxilo de 162 mg de KOH/g en un autoclave de presión y se mezclaron con 14,3 g de una suspensión al 5,47 % de un catalizador de hexacianocobaltato de zinc en Lupranol® 1100. Después de haberse inertizado la mezcla de reacción tres veces con

nitrógeno, se evacuó para la eliminación del agua durante aproximadamente 30 minutos hasta 15 mbar a 130 °C. A continuación se dosificaron en primer lugar para la activación del catalizador de DMC 120 g de óxido de propileno a la mezcla de reacción en el plazo de 10 minutos. Después de la activación del catalizador, que se apreció mediante un aumento de temperatura en combinación con una caída de presión en el reactor, se dosificaron en primer lugar 1921,9 g adicionales de óxido de propileno en el plazo de 90 minutos. Tras finalizar la dosificación y tras alcanzarse una presión del reactor constante se aumentó la presión del reactor con nitrógeno hasta 0,35 MPa (3,5 bar) y se dosificó una mezcla de 583,4 g de óxido de propileno y 875,1 g de óxido de etileno como bloque de extremo. A continuación siguió a su vez una fase de reacción posterior, hasta que se alcanzó una presión de reacción constante. Después se separaron por destilación a vacío los constituyentes volátiles y se sacó el producto. Se obtuvieron 4400 g de un polieterol claro y de fase estable.

Índice de hidroxilo:	35,0 mg de KOH/g	(norma DIN 53240)
Viscosidad (a 25 °C):	1003 mPas	(norma DIN 51550)
Índice de acidez:	0,07 mg de KOH/g	(norma DIN EN ISO 2682)
Índice de agua:	0,02 %	(norma DIN 51777)
Grupos hidroxilo primarios:	30 %	(determinación mediante espectroscopía de RMN de ¹ H)

Ejemplos de aplicación:

La preparación de la muestras para el ensayo mecánico se llevó a cabo tal como se describe más adelante en el presente documento. Las sustancias de uso usadas para la preparación de los materiales de polímero de los ejemplos se reproducen en la tabla 1a-b.

Tabla 1a: Polioles

Poliol	Estructura	Índice de OH	Contenido en EO	Descripción
Poliol 1	GLY -PO -EO	35	14	Poliol reactivo
Poliol 2	GLY -EO -PO hetérico	42	75	Poliol de apertura de células
Poliol 3	Poliol polimérico, 45 % contenido en sólidos	19	14	Poliol polimérico reactivo para aplicaciones moldeadas
GLY = glicerol, EO = óxido de etileno, PO = óxido de propileno,				

Tabla 1b: Isocianatos y aditivos

Nombre comercial	Fabricante	Descripción
Isocianato 1	BASF	Prepolímero de MDI
Isocianato 2	BASF	TDI 80 / 20
Tegostab 8715LF	Goldschmidt	Tensioactivo
Tegostab B 8616	Goldschmidt	Tensioactivo
Niax A-1	Air Products	Catalizador de amina
Dabco 33 LV	Air products	Catalizador de amina
Kosmos 29	Air products	Catalizador de estaño
Ortecol 204	Air products	Tensioactivo
Dietanolamina	BASF	Agente reticulante
Dabco 2025	Air products	Catalizador de amina

Espuma moldeada a base de MDI (ensayo manual):

La formulación de polioli (componente A) se pesó después de fijarse la formulación en una balanza de laboratorio a temperatura ambiente. La combinación obtenida se homogeneizó con un agitador de laboratorio durante 1 minuto y entonces se dejó 30 minutos a temperatura ambiente. Como componente B se tomó un prepolímero, producido a partir de una mezcla de MDI binuclear con un contenido del 40 % en peso de 2,4'MDI y el 60 % en peso de 4,4'MDI y MDI polimérico (Lupranat M20W - BASF), polimerizado previamente con polioli 2. La relación entre MDI binuclear, MDI polimérico y polioli 2 en el prepolímero ascendió a 55,0 / 40,0 / 5,0. El valor de NCO del prepolímero ascendió al 30,7 % (isocianato 1). El prepolímero se produjo de manera conocida (véase por ejemplo el documento EP1471086). La espumación se llevó a cabo con un índice de isocianato de 90.

Para la espumación se pesaron las cantidades necesarias de componente A y B en un cubo de 2,5 l. Después de agitar durante 10 segundos con un agitador de laboratorio a 1500 rpm se vertió la mezcla en un molde de 16 l a 50 °C (tamaño 40x40x10 cm³). La pesada en el molde ascendió a 960 g; esto corresponde a densidad de molde de 50 kg / m³. Después de 6 min se sacó la espuma del molde y se amasó a mano en el plazo de 30 minutos.

Espuma a base de TDI (ensayo manual):

La formulación de polioli (componente A) se pesó después de fijarse la formulación, pero sin catalizador de estaño, en una balanza de laboratorio a temperatura ambiente. La combinación obtenida se homogeneizó con un agitador

de laboratorio durante 1 minuto y entonces se dejó 30 minutos a temperatura ambiente.

- 5 Para la espumación se pesó la cantidad necesaria de componente A en un cubo de 2,5 l y se añadió la cantidad correspondiente de catalizador de estaño. Después de la adición de catalizador se agitó brevemente. En la siguiente etapa de trabajo se añadió el TDI. Después de agitar durante 10 segundos con un agitador de laboratorio a 1500 rpm se vertió la mezcla en un cubo de 10,7 l (tamaño 22x22x22 cm³). La espumación se llevó a cabo con un índice de isocianato de 100. La pesada ascendió a 650 g. Después de 30 min se sacó la espuma del molde y se amasó a mano al día siguiente.

Ensayo mecánico:

- 10 La determinación del peso específico tuvo lugar de acuerdo con la norma DIN EN ISO 845, la determinación de la resistencia de deformación de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3386, la determinación de la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1798, la determinación de la deformación permanente y la determinación del envejecimiento al calor húmedo (HACS) tiene lugar de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1856, la determinación de la permeabilidad al aire de acuerdo con la norma DIN EN ISO 7231, la determinación de la elasticidad de rebote de acuerdo con la norma DIN EN ISO 8307 y la determinación de la resistencia al desgarro progresivo de acuerdo con la norma DIN ISO 34-B.

- 15 La determinación de la deformación a la compresión en húmedo tiene lugar de acuerdo con métodos de ensayo internos, derivados de la norma ISO 13362. Las probetas se sierran hasta $l \times b \times H_0 = 50 \times 50 \times 25 \text{ mm}^3$, comprimidas al 70 % de la altura original (H_0) hasta 7,5 mm (H_a) y se almacenaron a 50 °C y al 95 % de humedad relativa del aire durante 22 horas. La deformación por compresión (H_t) se midió después de 30 minutos. La deformación en húmedo se calculó de acuerdo con la ecuación (1):

$$\text{Deformación en húmedo} = [(H_0 - H_t) / (H_0 - H_a)] \times 100 \% \quad (1)$$

Ejemplos de aplicación I-III:

Ejemplo		I	II	III
Formulación				
Poliol A	Partes	75		
Poliol B	Partes		75	
Poliol C	Partes			75
Poliol 1 (L2095)	Partes	17,45	17,45	17,45
Poliol 2 (L2048)	Partes	3,5	3,5	3,5
Tegostab B 8715 LF	Partes	0,5	0,5	0,5
Dabco 2025	Partes	0,4	0,4	0,4
Dabco 33 LV	Partes	0,45	0,45	0,45
Agua del grifo	Partes	2,6	2,6	2,6
Isocianato 1	Índice = 90			
Tiempos de reacción				
Tiempo de inicio	s	17	17	18
Tiempo de fraguado	s	120	118	119
Propiedades				
Peso específico	kg / m ³	49,3	49,4	48,8
Resistencia de deformación al 25 %	kPa	2,1	2,0	2,1
Resistencia de deformación al 40 %	kPa	2,7	2,6	2,7
Resistencia de deformación al 65 %	kPa	5,7	5,6	5,7

(continuación)

Ejemplo		I	II	III
Histéresis	%	16,1	17,1	15,1
Resistencia a la tracción	kPa	70	65	70
Alargamiento de rotura	%	98	92	97
Resistencia al desgarre progresivo	N / mm	0,41	0,45	0,38
Permeabilidad al aire	dm ³ / s	0,89	0,92	1,19
Elasticidad de rebote	%	59	55	60
Ejemplo		I	II	III
Deformación por compresión 50 %	%	4,3	4,4	4,0
Deformación por compresión en húmedo	%	10,1	9,4	9,4
Ciclo HACS 1	%	11,3	12,1	9,4

Ejemplos de aplicación IV-VI:

Ejemplo		IV	V	VI
Formulación				
Poliol del Ejemplo A	Partes	60		
Poliol de Ejemplo B	Partes		60	
Poliol de Ejemplo C	Partes			60
Poliol 2 (L2048)	Partes	3	3	3
Poliol 3 (L4800N)	Partes	37	27	37
Dabco 33 LV	Partes	0,12	0,12	0,12
Niax A 1	Partes	0,05	0,05	0,05
Dietanolamina	Partes	1,0	1,0	1,0
Ortegol 204	Partes	1,5	1,5	1,5
Tegostab B 8616	Partes	1,0	1,0	1,0
Agua	Partes	2,0	2,0	2,0
Kosmos 29	Partes	0,11	0,11	0,1
Isocianato 2	Índice = 100			
Tiempos de reacción				
Tiempo de inicio	s	14	13	13
Tiempo de fraguado	s	115	115	110
Propiedades				
Peso específico	kg / m ³	38,0	36,6	36,7
Resistencia de deformación al 25 %	kPa	2,9	2,8	2,9
Resistencia de deformación al 40 %	kPa	3,6	3,4	3,5
Resistencia de deformación al 65 %	kPa	7,4	7,0	7,4

(continuación)

Ejemplo		IV	V	VI
Histéresis	%	24,2	24,0	24,9
Resistencia a la tracción	kPa	93	83	88
Alargamiento de rotura	%	102	101	97
Resistencia al desgarre progresivo	N / mm	0,53	0,59	0,54
Ejemplo		IV	V	VI
Permeabilidad al aire	dm ³ / s	0,411	0,342	0,450
Elasticidad de rebote	%	55	54	52
Deformación por compresión al 50 %	%	3,2	3,9	3,7
Deformación por compresión en húmedo	%	10,8	9,9	13,4
Ciclo HACS 1	%	4,3	5,5	5,9

Aplicación, Ejemplo comparativos

Ejemplo comparativo I:

- 5 El Ejemplo comparativo B de polioliol se sometió a ensayo tanto en la formulación de espuma de MDI como en la formulación de espuma de TDI. En ambos casos había espumas muy cerradas, que no podían amasarse. Después de enfriarse se encogieron intensamente las espumas. Tampoco las adaptaciones de formulación, tal como la reducción del catalizador de gel (Dabco 33LV, octoato de estaño) o adición adicional del agente de apertura celular polioliol (polioliol 2), produjeron ninguna espuma adecuada.
- 10 Los datos experimentales muestran por lo tanto que los polieteroles de acuerdo con la invención son claros y de fase estable así como que presentan una alta reactividad, por ejemplo en aplicaciones de PU. Además, los polieteroles de acuerdo con la invención, en comparación con polieteroles convencionales (por regla general de base petroquímica), pueden procesarse adecuadamente en formulaciones de PU y dan como resultado propiedades mecánicas ventajosas.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polieterpolioles, en el que se hace reaccionar aceite de ricino con la ayuda de un catalizador de cianuro de metal doble en al menos dos secciones de procedimiento con en cada caso una mezcla de óxido de etileno y al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno, y en el que la mezcla de óxido de etileno y al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno en la última sección de procedimiento comprende óxido de etileno, con respecto a la masa total de todos los óxidos de alquileo adicionales contenidos en la mezcla, distintos de óxido de etileno, en un porcentaje de masa en el intervalo de 35:65 a 75:25, preferentemente de 40:60 a 70:30, y en el que la mezcla de óxido de etileno y al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno en las secciones de procedimiento que preceden a la última etapa de procedimiento comprende en cada caso óxido de etileno, con respecto a la masa total de todos los óxidos de alquileo adicionales contenidos en la mezcla, distintos de óxido de etileno, en un porcentaje de masa en el intervalo de 35:65 a 1:99, preferentemente de 30:70 a 5:95.
2. Procedimiento para la preparación de polieterpolioles de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que en al menos una sección de procedimiento al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno de la mezcla respectiva se selecciona del grupo que comprende óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno.
3. Procedimiento para la preparación de polieterpolioles de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el procedimiento exactamente dos secciones de procedimiento.
4. Procedimiento para la preparación de polieterpolioles de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de óxido de etileno y al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno en al menos una sección de procedimiento contiene exactamente un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno.
5. Procedimiento para la preparación de polieterpolioles de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que en al menos una sección de procedimiento al menos un óxido de alquileo adicional distinto de óxido de etileno de la mezcla respectiva es óxido de propileno.
6. Polieterpoliol, que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento de una de las reivindicaciones anteriores.
7. Polieterpoliol de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el porcentaje de materias primas de base biológica en el polieterpoliol asciende a del 10 % en peso al 40 % en peso, y / o en el que el índice de OH del polieterpoliol asciende a de 100 a 10 mg de KOH/g, y / o en el que el porcentaje de masa de las unidades de óxido de etileno contenidas en total en el polieterpoliol, con respecto a todas las unidades de óxido de alquileo contenidas, asciende a del 10 al 35 % en peso.
8. Procedimiento para la preparación de polieteroles cargados con sólidos, en el que se hace reaccionar un polieterol de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7 con al menos un monómero insaturado en presencia de un macromonómero.
9. Uso del polieterpoliol que puede prepararse de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 y / o del polieterol cargado con sólidos que puede prepararse de acuerdo con la reivindicación 8 para la preparación de poliuretanos y / o formulaciones de poliuretano, en particular de formulaciones de espuma blanda de bloque de poliuretano, formulaciones de espuma blanda moldeada de poliuretano, formulaciones para zapatos de poliuretano o formulaciones de elastómero de poliuretano.
10. Procedimiento para la preparación de espumas blandas de poliuretano mediante reacción catalizada de
 - a) poliisocianatos con
 - b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato
 - c) agentes expansivos,**caracterizado porque** los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) contienen
 - bi) 40-100 partes en peso del polieterol que puede prepararse de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5
 - bii) 0-60 partes en peso de un poliol reactivo convencional
 - biii) 0-60 partes en peso de un poliol de injerto
 - biv) 0-10 partes en peso de un poliol de apertura celular
 - bv) 0-10 partes en peso de un agente reticulante.