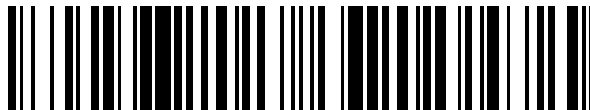


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 652**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2010 E 10729812 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2448987**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un polímero de poliuretano con poliolésteres que comprenden grupos terminales hidroxilo secundarios**

30 Prioridad:

**01.07.2009 DE 102009031218**

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

**30.06.2016**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**NEFZGER, HARTMUT;  
HOFMANN, JÖRG;  
KLESCZEWSKI, BERT;  
BAUER, ERIKA y  
LORENZ, KLAUS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 575 652 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de un polímero de poliuretano con poliésteres que comprenden grupos terminales hidroxilo secundarios

5 La invención se refiere a un procedimiento para preparar una espuma blanda de poliuretano que comprende la etapa de la reacción de

A) poliésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios con

10 B) poliisocianatos que se seleccionan del grupo que comprende toluilendiisocianato, difenilmetanodiisocianato, difenilmetanodiisocianato polimérico, xililendiisocianato, naftilendiisocianato, hexametilendiisocianato, diisocianatodidiclohexilmetano y/o isoforondiisocianato. La invención se refiere también a un polímero de poliuretano preparado mediante dicho procedimiento.

15 Los poliésteres de importancia técnica para la preparación de polímeros de poliuretano presentan como consecuencia de los  $\alpha,\omega$ -dioles que se usan para su construcción grupos terminales hidroxilo primarios. El uso de dioles con grupos terminales hidroxilo total o parcialmente secundarios tales como, por ejemplo, 1,2-propilenglicol o dipropilenglicol da como resultado poliésteres que con relación a los grupos terminales están aproximadamente tan provistos como los dioles que los constituyen. En el caso del 1,2-propilenglicol serían aproximadamente el 50 % de los grupos terminales hidroxilo secundarios.

20 Los dioles que solo presentan grupos hidroxilo secundarios tales como, por ejemplo 2,3-butanodiol, no tienen ningún papel a escala técnica debido a las cantidades comercialmente disponibles y a su precio. Además, se tiene el agravante de que en el caso de todos los dioles que presentan grupos hidroxilo secundarios, la velocidad de reacción con ácidos dicarboxílicos es más reducida en la síntesis de poliésteres.

25 Además, es una desventaja especial que las propiedades de los poliuretanos preparados a partir de poliésteres de este tipo, como consecuencia de los numerosos grupos laterales alquilo cortos, son claramente peores que las de los poliuretanos obtenidos a partir de  $\alpha,\omega$ -dioles. Por consiguiente, los poliésteres convencionales que se preparan con los dioles mencionados con grupos hidroxilo terminales al menos parcialmente secundarios son más caros con respecto a sus costes de producción, en parte más caros respecto a los costes del material y también menos adecuados para la preparación de poliuretanos de alta calidad. Por lo tanto, los poliésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios no han tenido, al contrario que los poliésteres, hasta la fecha ninguna importancia técnica relevante.

30 Sería de gran valor proporcionar poliésteres que contengan unidades  $\alpha,\omega$ -diol en su interior y en el extremo de su cadena una unidad con grupos hidroxilo secundarios. Una construcción de este tipo tendría como consecuencia una reactividad reducida frente a poliisocianatos y posibilitaría su uso, por ejemplo, en el sector de las espumas blandas de poliuretano, junto con los catalizadores de amina que principalmente impulsan la reacción del agua, también catalizadores de uretanización adicionales tales como sales de estaño. En particular, con ello se abre la posibilidad ampliamente usada en el sector de las espumas de poliéter-poliuretano, de coordinar mejor estas dos reacciones y, con ello, obtener, por ejemplo, ventajas de procesamiento en la preparación de espumas blandas de poliéster-poliuretano.

35 La funcionalización de grupos carboxilo en la síntesis de poliésteres se divulga en el documento DE 36 13 875 A1. Para la preparación de poliésteres con un índice de acidez inferior a 1, un índice de hidroxilo de aproximadamente 20 a aproximadamente 400 y una funcionalidad de, de modo apropiado, 2 a 3 se condensan ácidos policarboxílicos y/o sus anhídridos y alcoholes polihidroxílicos. Esto se realiza ventajosamente en ausencia de catalizadores de esterificación habituales a temperaturas de 150 °C a 250 °C y, dado el caso, a presión reducida. Se policondensa hasta un índice de acidez de 20 a 5 y el policondensado obtenido se alcoxila a continuación con 1 a 5 moles de óxido de alquileo, por ejemplo óxido de 1,2-propileno y/o preferentemente óxido de etileno, por cada grupo carboxilo, en presencia de una amina terciaria. La amina terciaria se selecciona del grupo constituido por N-metilimidazol, diazabicyclo-[2,2,2]octano, diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno y pentametil-dietileno-triamina. El catalizador se usa adecuadamente en una cantidad del 0,001 al 1,0 % en peso, con relación al peso del policondensado. Adecuadamente, se realiza la alcoxilación a temperaturas de 100 °C a 170 °C y a una presión de 100 kPa a 1.000 kPa.

40 En el procedimiento según el documento DE 36 13 875 A1 la mezcla de esterificación se policondensa hasta un índice de acidez de 20 a 5. Se ha indicado que es esencial que la condensación en estado fundido no se interrumpa demasiado pronto. Si, por ejemplo, se realiza la alcoxilación a un índice de acidez de 25 o superior, el contenido de agua de la mezcla de esterificación es más alto de lo debido. Pero esto tendría como consecuencia reacciones secundarias no deseadas. Si la síntesis del poliéster se interrumpe a un índice de acidez de 20 a 5, significa que ya existe una proporción comparativamente alta de grupos hidroxilo terminales procedentes del componente alcohol y, por ello, generalmente primarios. Después, los grupos carboxilo que permanecen se hacen reaccionar con epóxidos para reducir el tiempo de síntesis, obteniéndose grupos hidroxilo terminales procedentes de los epóxidos.

55 El documento EP 0 010 805 A1 divulga un recubrimiento en polvo a base de poliésteres que terminan en grupos

carboxilo, un compuesto epoxi y un compuesto colina de la fórmula  $[Y-CH_2-CH_2-N(-CH_3)_3]^+ X^{n-}$ , en la que X es OR o bien  $-O-C(O)-R$  y R es hidrógeno o bien un grupo  $C_{1-40}$  y  $X^{n-}$  es un anión. Preferentemente Y es OH o bien un grupo  $-O-C(O)-R$ . Estos recubrimientos en polvo son menos propensos al amarilleo y no son tóxicos. El compuesto epoxi presenta según esta etapa, no obstante, en promedio, dos o más grupos epoxi por molécula. El compuesto epoxi sirve a este respecto para reticular moléculas de poliéster entre sí y no para la construcción de moléculas de poliéster terminadas en OH.

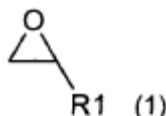
El documento DE 28 49 549 A1 divulga un procedimiento para la preparación de poliolesterésteres mediante la reacción de un polioléter con un anhídrido de ácido carboxílico dando un hemiéster de ácido. A continuación el hemiéster de ácido se hace reaccionar con un óxido de alquileo dando un producto con un índice de acidez inferior a 5 mg de KOH/g. La reacción del óxido de alquileo con el semiéster de ácido se lleva a cabo en presencia de 50 a 100 ppm, con relación al polioléter de partida, de una trialkilamina con 2 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo. No obstante, el poliol obtenido es aún a base de poliéteres y no de poliésteres.

El documento DE 199 49 091 A1 divulga copolímeros de bloque de poliéster-poliéter, preparados mediante introducción de óxidos de alquileo en sustancias iniciadoras con funcionalidad H, usándose como sustancias iniciadoras con funcionalidad H poliesteralcoholes y como catalizadores compuestos de cianuro multimetálicos. Se producen copolímeros de bloque de poliéster-poliéter. La preparación de poliolésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios no se divulga.

Existe además, por lo tanto, la necesidad de un procedimiento de preparación alternativo de polímeros de poliuretano. En particular, existe la necesidad de un procedimiento de este tipo usando poliolésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios preparados según rutas alternativas.

Es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de un polímero de poliuretano que comprende la etapa de la reacción de

A) poliolésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios que pueden obtenerse a partir de la reacción de un poliéster que comprende grupos terminales carboxilo con un epóxido de la fórmula general (1):



en la que R1 representa un resto alquilo o un resto arilo y en la que el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo presenta un índice de acidez  $\geq 25$  mg de KOH/g y  $\leq 400$  mg de KOH/g y un índice de hidroxilo  $\leq 5$  mg de KOH/g

con

B1) poliisocianatos que se seleccionan del grupo que comprende tolulendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI), difenilmetanodiisocianato polimérico (PMDI), xililendiisocianato (XDI), naftalendiisocianato (NDI), hexametilendiisocianato (HDI), diisocianatodiclohexilmetano ( $H_{12}$ -MDI) y/o isoforondiisocianato (IPDI).

B2) prepolímeros de los poliisocianatos indicados en B1);

B3) alofanatos, ureas, biurets, isocianuratos, uretdionas y/o carbodiimidias de los poliisocianatos indicados en B1); y/o

B4) derivados de carbodiimida/uretonimina de los poliisocianatos mencionados en B1);

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que debido a la velocidad de reacción más reducida de los grupos terminales hidroxilo secundarios de los poliolésteres que se usan en la preparación de espumas blandas de poliuretano, puede usarse una gran variedad de sistemas catalíticos. En particular, pueden usarse parcialmente catalizadores de estaño como sustitutos de catalizadores de amina. Una pequeña proporción de catalizadores de amina repercute de forma favorable sobre propiedades tales como el olor y la estabilidad frente al envejecimiento de los poliuretanos. En particular, se podría mostrar que también con una mezcla de isómeros comercialmente favorable de 2,4-TDI : 2,6-TDI 80 : 20 (T80) se obtiene una espuma blanda de poliuretano útil.

Expresamente incluida en el procedimiento según la invención está la preparación de prepolímeros de poliuretano mediante la reacción de polioles A) con los poliisocianatos B1), B2), B3) y/o B4).

El índice de acidez de los poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo puede determinarse según la norma DIN 53402 y puede ser también  $\geq 30$  mg de KOH/g y  $\leq 300$  mg de KOH/g o bien  $\geq 50$  mg de KOH/g y  $\leq 250$  mg de KOH/g. El índice de hidroxilo de los poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo puede determinarse según la norma DIN 53240 y también puede ser  $\leq 3$  mg de KOH/g o bien  $\leq 1$  mg de KOH/g.

Es ventajoso que el componente de alcohol a partir del cual se construye el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo sea un  $\alpha,\omega$ -poliol, en particular un  $\alpha,\omega$ -diol o al menos en un 90 % en moles un  $\alpha,\omega$ -diol.

5 Para la reacción con el epóxido (1) son adecuados básicamente todos los poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo, siempre que las condiciones de índices de acidez y de hidroxilo según la invención sean las adecuadas. Estos poliésteres se denominan también, de forma sinónima, poliester-carboxilatos. Los poliester-carboxilatos pueden prepararse mediante policondensación a partir de polioles de bajo peso molecular y ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular, incluidos sus anhídridos y sus ésteres de alquilo. Además, pueden usarse o usarse conjuntamente ácidos hidroxicarboxílicos incluidos sus anhídridos internos (lactonas).

10 Los poliester-carboxilatos que se pueden usar según la invención tienen principalmente grupos terminales carboxilo. De este modo, los grupos terminales pueden ser grupos carboxilo, por ejemplo, en una proporción  $\geq 90$  % en moles,  $\geq 95$  % en moles o bien  $\geq 98$  % en moles. Por el contrario, presentan solo en una medida muy secundaria grupos terminales hidroxilo, tal como se deduce de la indicación del índice de hidroxilo según la invención. Independientemente de la indicación anterior, el número de grupos terminales carboxilo puede ser  $\geq 5$  veces o incluso  $\geq 10$  veces el número de grupos terminales hidroxilo. Los poliester-carboxilatos adecuados pueden presentar pesos moleculares en el intervalo  $\geq 400$  Da y  $\leq 10.000$  Da, preferentemente  $\geq 450$  Da y  $\leq 6.000$  Da. También independientemente de la indicación anterior, el número de grupos terminales carboxilo en el poliester-carboxilato es de 2, 3, 4, 5 ó 6. La funcionalidad media de poliester-carboxilatos puede ser, por ejemplo,  $\geq 2$  y  $\leq 3$ .

20 Los polioles de bajo peso molecular que pueden usarse para preparar poliester-carboxilatos son, en particular, los que poseen funcionalidades de hidroxilo  $\geq 2$  y  $\leq 8$ . Tienen, por ejemplo, un número de átomos de carbono  $\geq 2$  y  $\leq 36$ , preferentemente  $\geq 2$  y  $\leq 12$ . En general, es ventajoso que los polioles  $\alpha,\omega$ -polioles, sean en particular  $\alpha,\omega$ -dioles o bien  $\alpha,\omega$ -dioles en al menos el 90 % en moles. Son particularmente preferentes los polioles del grupo que comprende etilenglicol y dietilenglicol y sus homólogos superiores, además de 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol y sus homólogos superiores, además de 2-metilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-1,5, además de glicerina, pentaeritritol, 1,1,1-trimetilolpropano y/o carbohidratos con 5 a 12 átomos de carbono, tales como isosorbido.

También pueden usarse, además, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol y sus homólogos superiores.

Naturalmente también pueden usarse mezclas de polioles, contribuyendo los polioles mencionados con al menos el 90 % en moles de todos los grupos hidroxilo.

30 Para la preparación de poliester-carboxilatos, los ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular útiles o sus equivalentes de ácidos tales como, por ejemplo, anhídridos, tienen, en particular, de 2 a 36, preferentemente de 2 a 12, átomos de carbono. Los ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular pueden ser alifáticos o aromáticos. Pueden seleccionarse del grupo que comprende ácido succínico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido iso-ftálico, ácido tereftálico, ácido piromelítico y/o ácido trimelítico.

Naturalmente también pueden usarse mezclas de ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular, contribuyendo los ácidos policarboxílicos mencionados con al menos el 90 % en moles de todos los grupos carboxilo.

40 Si se usan o se usan conjuntamente ácidos hidroxicarboxílicos, incluidos sus anhídridos internos (lactonas), estos provienen preferentemente del grupo de las caprolactonas o del ácido 6-hidroxicáprico.

45 La policondensación se realiza preferentemente sin catalizador, pero también puede catalizarse usando catalizadores conocidos por el experto. La policondensación puede llevarse a cabo según procedimientos habituales, por ejemplo a temperatura elevada, al vacío, como esterificación azeotrópica y según el procedimiento de soplado con nitrógeno. Para lograr los índices de acidez y los índices de hidroxilo previstos según la invención la policondensación no se interrumpe en una etapa determinada, sino que se lleva a cabo eliminando el agua formada hasta una reacción lo más completa posible de los grupos OH del alcohol con formación de grupos terminales carboxilo.

50 El epóxido de la fórmula general (1) es un epóxido terminal con un sustituyente R1 que puede ser un resto alquilo o un resto arilo. El término "alquilo" comprende en general en el contexto de la totalidad de la invención sustituyentes del grupo constituido por n-alquilo, alquilo ramificado y/o cicloalquilo. El término "arilo" comprende en general en el contexto de la totalidad de la invención sustituyentes del grupo constituido por sustituyentes carboarilo o heteroarilo mononucleares y/o sustituyentes carboarilo o heteroarilo polinucleares. La proporción molar entre epóxido y grupo terminal carboxilo en el procedimiento según la invención puede encontrarse, por ejemplo, en el intervalo de  $\geq 0,9:1$  a  $\leq 10:1$ , preferentemente de  $\geq 0,95:1$  a  $\leq 5:1$  y más preferentemente de  $\geq 0,98:1$  a  $\leq 3:1$ .

55 La reacción del poliester-carboxilato con el epóxido se realiza en presencia de un catalizador que comprende al menos un átomo de nitrógeno en la molécula. La cantidad de este catalizador que contiene nitrógeno, con relación a la masa total de la preparación de reacción, puede ser, por ejemplo,  $\geq 10$  ppm y  $\leq 10.000$  ppm, preferentemente  $\geq 50$

ppm y  $\leq 5.000$  ppm y más preferentemente  $\geq 100$  ppm y  $\leq 2.000$  ppm.

5 Mediante la reacción de los grupos carboxilo del poliéster con el epóxido se generan con abertura de anillo según el sitio de ataque al anillo epoxi alcoholes primarios o secundarios. Preferentemente reacciona una cantidad  $\geq 80\%$ ,  $\geq 90\%$  o bien  $\geq 95\%$  de los grupos carboxilos con el epóxido y se obtiene preferentemente una proporción de grupos hidróxilo secundarios  $\geq 50\%$  en moles y  $\leq 100\%$  en moles o bien  $\geq 60\%$  en moles y  $\leq 85\%$  en moles.

Los poliisocianatos del grupo B1) no están limitados adicionalmente, en principio, con respecto a los isómeros de los miembros del grupo individuales. De este modo, pueden usarse, por ejemplo 2,4-TDI o bien 2,6-TDI y en caso del MDI los isómeros 2,2', 2,4' y 4,4'. Los MDI poliméricos pueden contener, por ejemplo, 6, 7, 8, 9 o 10 monómeros de MDI.

10 Los prepolímeros mencionados en el grupo B2) pueden ser, por ejemplo, productos de reacción de los poliisocianatos B1) con poliolésteres A) o si no cualesquiera otros polioles.

Los alofanatos, ureas, biurets, isocianuratos, uretdionas y/o carbodiimidas de los poliisocianatos B1) mencionados en B3) pueden ser derivados de los poliisocianatos individuales, pero también derivados mezcla discrecionales de los poliisocianatos entre sí.

15 Los derivados de carbodiimida/uretonimina de los poliisocianatos B1) mencionados en el grupo B4) se obtienen mediante escisión con dióxido de carbono calentando el isocianato con catalizadores adecuados. Habitualmente se usan catalizadores de la serie de los óxidos de fosfolina. Se usan comercialmente, por ejemplo, carbodiimidas/uretoniminas de 4,4'-MDI (Desmodur CD-S<sup>®</sup> de la empresa Bayer MaterialScience AG).

20 La preparación de las espumas blandas de poliuretano según el procedimiento según la invención puede realizarse usando los coadyuvantes y aditivos conocidos por el experto tales como, por ejemplo, agua, agentes expansores, emulsionantes, estabilizantes de espuma, cargas, etc. Además, pueden ajustarse los índices de referencia habituales para la relación entre grupos NCO y grupos OH tales como, por ejemplo, 95, 100 ó 105.

25 En una forma de realización del procedimiento según la invención se preparan en la preparación de los poliolésteres A) poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo, usándose por mol de grupos hidroxilo de un alcohol una cantidad  $\geq 1,03$  moles y  $\leq 1,90$  moles de grupos carboxilo o equivalentes de grupo carboxilo de un componente ácido. Debido al exceso de grupos carboxilo o sus equivalentes tales como anhídrido, se puede lograr que una parte muy numerosa de los grupos terminales o incluso todos los grupos terminales del poliéster sean grupos carboxilo. Después, en la reacción posterior con el epóxido pueden hacerse reaccionar adicionalmente éstos con los alcoholes correspondientes. El exceso de grupos carboxilo puede ser también  $\geq 1,04$  moles y  $\leq 1,85$  moles o bien  $\geq 1,05$  moles y  $\leq 1,5$  moles por mol de grupos hidroxilo.

35 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, en la preparación de los poliolésteres A) se preparan los poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo inmediatamente antes de la reacción con el epóxido de la fórmula general (1) Esto significa que directamente a continuación de la preparación del poliéster se realiza la reacción con el epóxido usando un catalizador con al menos un átomo de nitrógeno por molécula. Ventajosamente, la reacción se realiza añadiendo el epóxido a la mezcla de reacción obtenida en la síntesis de poliésteres. Esto se realiza preferentemente en la misma planta de producción. De este modo se ahorra tiempo de producción.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, en la preparación de los poliolésteres A) el poliéster que comprende grupos carboxilo puede obtenerse a partir de la reacción de

40 etilenglicol y dietilenglicol y sus homólogos superiores, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2-metilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-1,5, glicerina, pentaeritritol y/o 1,1,1-trimetilolpropano

con

45 ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido piromelítico ácido trimelítico y/o caprolactona.

50 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, en la preparación de poliolésteres A) R1 es, en el epóxido de la fórmula general (1), metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, ciclohexilo o fenilo. A este respecto, es preferente que R1 sea metilo. Entonces, el epóxido que se usa es óxido de propileno.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, en la preparación de poliolésteres A) la reacción con el epóxido de la fórmula general (1) se realiza a una temperatura  $\geq 70$  °C y  $\leq 150$  °C. La temperatura de reacción puede ser, preferentemente,  $\geq 80$  °C y  $\leq 130$  °C.

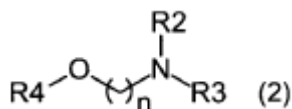
En otra forma de realización del procedimiento según la invención en los poliolésteres la proporción molar de grupos

5 hidroxilo secundarios es  $\geq 50\%$  en moles y  $\leq 100\%$  en moles. Con ello se entiende que la proporción molar en el polioléster es total, es decir, no es con relación a una molécula individual. Puede determinarse, por ejemplo, por medio de espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ . La proporción también puede ser  $\geq 60\%$  en moles y  $\leq 99\%$  en moles. Cuanto mayor sea la proporción de grupos hidroxilo secundarios en el polioléster, más lenta será la velocidad de reacción en la preparación de poliuretano y se tendrán más posibilidades de variación de los catalizadores.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, en la preparación de los poliolésteres A), la reacción del poliéster que comprende grupos terminales carboxilo con el epóxido de la fórmula general (1) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende al menos un átomo de nitrógeno por molécula.

10 Con respecto al catalizador, en la preparación de los poliolésteres A), es posible, por ejemplo, que el catalizador se seleccione del grupo que comprende:

- aminas de la fórmula general (2):



en la que:

R2 y R3 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

15 R2 y R3 forman conjuntamente con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático; n es un número entero de 1 a 10, es decir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10;

R4 es hidrógeno, alquilo o arilo; o

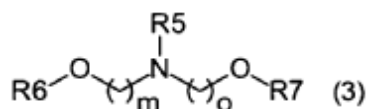
R4 representa  $-(\text{CH}_2)_x\text{-N(R41)(R42)}$ , en la que:

R41 y R42 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

20 R41 y R42 forman conjuntamente con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

x es un número entero de 1 a 10, es decir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10;

- aminas de la fórmula general (3):



25 en la que:

R5 es hidrógeno, alquilo o arilo;

R6 y R7 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo;

m y o son independientemente uno de otro un número entero de 1 a 10, es decir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10;

y/o

30 - diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, dialquilbencilamina, dimetilpiperazina, 2,2'-dimorfolinildietiléter y/o piridina.

Los catalizadores mencionados pueden influir en la reacción de los grupos carboxilo con el epóxido de modo que se obtenga una proporción más alta de grupos terminales OH secundarios deseados en el polioléster.

35 Las aminas de la fórmula general (2) pueden describirse en el sentido más amplio como aminoalcoholes o sus éteres. Si R4 es hidrógeno, entonces los catalizadores se pueden integrar en una matriz de poliuretano cuando se hace reaccionar el polioléster con un poliisocianato. Esto es ventajoso para impedir la salida del catalizador, que en el caso de aminas puede ir acompañada de problemas de olor desventajosos, a la superficie del poliuretano, denominada problemática de "empañoamiento" o de VOC (compuestos orgánicos volátiles).

40 Las aminas de la fórmula general (3) pueden describirse en el sentido más amplio como amino(bis)alcoholes o sus éteres. Si R6 o R7 son hidrógeno, entonces estos catalizadores pueden integrarse también en una matriz de

poliuretano.

5 Con relación al catalizador, en la preparación de los poliésteres A), es preferente que en la amina de la fórmula general (2) R2 y R3 sean metilo, R4 sea hidrógeno y n sea igual a 2 o si no que R2 y R3 sean metilo, R4 sea - $(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$  y n sea igual a 2. En conjunto, se obtiene como resultado bien N,N-dimetiletanolamina o bien bis(2-(dimetilamino)etil)éter.

Con relación al catalizador, en la preparación de los poliésteres A), es preferente también que en la amina de la fórmula general (3) R5 sea metilo, R6 y R7 sean hidrógeno, m sea igual a 2 y o sea igual a 2. En conjunto se obtiene como resultado N-metildietanolamina.

10 Dichos compuestos pueden usarse en determinadas variantes también como los denominados catalizadores de expansión, es decir, catalizan preferentemente la reacción de los grupos isocianato con agua con formación de dióxido de carbono, en una medida más reducida también su reacción con grupos hidroxilo con formación de grupos uretano. Por ello, esta composición puede usarse inmediatamente después en la preparación de poliuretanos. Son preferentes N,N-dimetiletanolamina, bis(2-(dimetilamino)etil)éter o N-metildietanolamina.

15 La cantidad de los compuestos de catalizador mencionados, con relación al polirol según la invención, puede ser, por ejemplo,  $\geq 10$  ppm y  $\leq 10.000$  ppm, preferentemente  $\geq 50$  ppm y  $\leq 5.000$  ppm y más preferentemente  $\geq 100$  ppm y  $\leq 2.000$  ppm.

20 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, en la preparación del polímero de poliuretano se usan catalizadores que comprenden estaño, que presentan una proporción de la cantidad total de catalizador que se usa en la preparación del polímero de poliuretano  $\geq 5$  % en peso y  $\leq 99$  % en peso. Son ejemplos de dichos catalizadores de uretanización, además de compuestos que contienen azufre tales como mercárido de di-n-octil-estaño, preferentemente sales de estaño (II) con ácidos carboxílicos tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexanoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y los compuestos de estaño (IV) tales como óxido de dibutilestaño, cloruro de dibutilestaño, acetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o acetato de dioctilestaño. Los datos de la cantidad de catalizador en % en peso se refieren al catalizador como tal y no a la composición del catalizador que se usa, por ejemplo una solución del catalizador en un disolvente. Las partes restantes hasta el 100 % de la cantidad de catalizador pueden constituir las, por ejemplo, los catalizadores de amina que se usan en la preparación de dichos poliuretanos. A este respecto, es preferente que el contenido de catalizadores de amina sea lo más reducido posible.

30 La proporción también puede encontrarse en un intervalo de  $\geq 6$  % en peso a  $\leq 80$  % en peso o bien de  $\geq 7$  % en peso a  $\leq 50$  % en peso. En particular, una combinación con catalizadores de amina, que impulsan principalmente la reacción de agua, abre también la posibilidad ampliamente usada en el sector de las espumas de poliéter-poliuretano para espumas de poliéster-poliuretano de coordinar mejor entre sí las reacciones de uretanización y de agua.

35 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el poliisocianato B) es diisocianato de toluileno (TDI) con una proporción de 2,4-isómeros  $\geq 75$  % en peso y  $\leq 100$  % en peso. Preferentemente se trata de una mezcla de isómeros disponible comercialmente económica con la denominación técnica T80, es decir, 2,4- y 2,6-TDI con una relación del 80 % en peso al 20 % en peso.

40 Otro objeto de la presente invención es una espuma blanda de poliuretano obtenible mediante un procedimiento según la invención. Sobre todo, puede obtenerse mediante un procedimiento según la invención. En particular en el caso de que el polirol usado para la preparación se genere a partir de la reacción de un poliéster que comprende grupos carbonato con óxido de propileno, se puede analizar por medio de una isocianatolisis del poliuretano. A este respecto, la señal característica del grupo metilo generado a partir del óxido de propileno en el extremo de la cadena del polirol, que se encuentra tras la isocianatolisis en la vecindad directa del grupo uretano, puede reconocerse en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (J.T. Mehl, R. Murgasova, X. Dong, D.M. Hercules y H. Nefzger; Analytical Chemistry (2000), 72(11), 2490-2498). De forma análoga también pueden reconocerse en la mayor parte de los casos poliésteres que se han obtenido mediante etoxilación de los grupos terminales carboxilo. La única excepción la forman los poliésteres para los que se ha usado o se ha usado conjuntamente etilenglicol en su síntesis.

50 Las espumas blandas de poliuretano, en el sentido de la presente invención, son los polímeros de poliuretano y en particular espumas, cuya densidad aparente según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 se encuentra en el intervalo de  $\geq 10 \text{ kg/m}^3$  a  $\leq 150 \text{ kg/m}^3$  y cuya dureza en compresión según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 se encuentra en el intervalo de  $\geq 0,5 \text{ kPa}$  a  $\leq 20 \text{ kPa}$  (al 40 % de deformación).

La presente invención se explicará adicionalmente mediante los ejemplos siguientes. A este respecto, los materiales usados y las abreviaturas tienen los significados y suministradores siguientes:

dietilenglicol (DEG): de Ineos

55 1,1,1-trimetilolpropano (TMP): de Aldrich

ácido adípico: de BASF

N-metildietanolamina (MDEA): de Aldrich

Desmophen VP-PU 60WB01: poliéster con grupos exclusivamente primarios; de Bayer MaterialScience

Silbyk 9100: polisiloxano modificado con poliéter; de Byk

5 RCA 117: N,N'-dimetilpiperazina, comercializada como activador RC-PUR 117/Addocat 117; de Rheinchemie

Niax A30: solución aproximadamente al 50 % en peso de bis(2-(dimetilamino)etil)éter en etoxilato de isononilfenol; de Momentive Performance Materials

Niax A1: solución al 70 % en peso de bis(2-(dimetilamino)etil)éter en dipropilenglicol; de Momentive Performance Materials

10 Dabco 33 LV: solución al 33 % en peso de 2,2,2-diazabicyclooctano en propilenglicol; de Aldrich

Addocat SO: 2-etilhexanoato de estaño; de Rheinchemie

Desmodur T80: 2,4- y 2,6-toluidiisocianato (TDI) en una relación de 80 : 20; de Bayer MaterialScience

Desmodur T65: 2,4- y 2,6-toluidiisocianato (TDI) en una relación de 65 : 35; de Bayer MaterialScience

Los análisis se llevaron a cabo como sigue:

15 Índice de hidroxilo: según la norma DIN 53240

Índice de acidez: según la norma DIN 53402

Viscosidad: reómetro MCR 51 de la empresa Anton Paar

Relación entre grupos OH primarios y secundarios: según RMN de <sup>1</sup>H (Bruker DPX 400, deuterocloroformo)

### **1. Preparación del poliestercoaxilato PESC-1:**

20 En un matraz de 4 bocas de 4 litros, equipado con manta calefactora, agitador mecánico, termómetro interior, columna con cuerpos de carga de 40 cm, cabeza de columna, refrigerante intensivo descendente y bomba de vacío de membrana se dispusieron 3184 g (30,04 mol) de dietilenglicol, 349 g (2,06 mol) de 1,1,1-trimetilolpropano y 5667 g (38,82 mol) de ácido adípico en atmósfera de nitrógeno y se calentó con agitación en el transcurso de 1 hora a 200 °C, retirándose el agua por destilación a una temperatura de cabeza de 100 °C. A continuación se redujo la presión interior lentamente hasta 1,5 kPa en el transcurso de 90 minutos y se completó la reacción durante otras 24 horas. Se enfrió y se determinaron las propiedades siguientes:

#### Análisis del poliestercoaxilato PESC-1:

Índice de hidroxilo: 0,3 mg de KOH/g

Índice de acidez: 70,3 mg de KOH/g

30 Viscosidad: 1.620 mPas (75 °C)

### **2. Preparación del poliestercoaxilato PESC-2**

35 En un recipiente con agitador de 1.000 litros, equipado con termómetro interno, columna de cuerpos de carga de 250 cm, puente de destilación, refrigerante intensivo descendente y una bomba de anillo de agua se dispusieron 242,6 kg (2287 mol) de dietilenglicol, 26,5 kg (197,8 mol) 1,1,1-trimetilolpropano y 431,8 kg (2957 mol) de ácido adípico en atmósfera de nitrógeno y en el transcurso de 5 horas se calentó hasta 200 °C, retirándose el agua por destilación a una temperatura de cabeza de 100 °C. A continuación se redujo la presión interior lentamente hasta 1,5 kPa en el transcurso de 3 minutos y se completó la reacción durante otras 24 horas. Se enfrió y se determinaron las propiedades siguientes:

#### Análisis del poliéster:

40 Índice de hidroxilo: 0,4 mg de KOH/g

Índice de acidez: 67,0 mg de KOH/g

Viscosidad: 1750 mPas (75 °C)



**3. Preparación del poliéster PESP-1:**

En un reactor a presión de vidrio de 500 ml se dispusieron 174,05 g del poliestercoxilato PES-1 del ejemplo 1 y 0,20 g (1000 ppm con relación a la totalidad de la preparación) de MDEA en atmósfera de gas de protección (nitrógeno) y después se calentó a 125 °C. A continuación se dosificaron 25,95 g de óxido de propileno durante 195 minutos, manteniéndose la presión del reactor a 420 kPa (absoluta). Después de un tiempo de postreacción de 60 minutos con agitación a 125 °C se retiraron por destilación las partes volátiles a 90 °C (100 Pa) y la mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente. Se determinaron las propiedades siguientes:

**Análisis del poliéster PESP-1:**

Índice de hidroxilo: 65,8 mg de KOH/g

Índice de acidez: 0,04 mg de KOH/g

Viscosidad: 15790 mPas (25 °C)

Grupos OH 1°/2° [mol/mol]: 32/68

El poliestercoxilato PES-1 del ejemplo 1 usado tiene prácticamente en su totalidad grupos terminales carboxilo y ningún grupo terminal hidroxilo. Esto se puede comprobar mediante el índice de hidroxilo después de la reacción a poliéster, que es inferior a 1 mg de KOH/g. La reacción del poliestercoxilato con el epóxido discurre también prácticamente cuantitativamente en todos los grupos carboxilo del poliestercoxilato. Se reconoce la conversión en el índice de acidez y el índice de hidroxilo bajos, que corresponden apropiadamente con el índice de acidez original del poliestercoxilato PES-1. Por cada grupo carboxilo se formó también un grupo OH. El catalizador MDEA posibilita la obtención de grupos secundarios deseados en una proporción del 68 %.

**4. Preparación del poliéster PESP-2:**

En un reactor a presión de acero se dispusieron 12845 g del poliestercoxilato PES-2 del ejemplo 2 y 12,6 g (863 ppm con relación a la totalidad de la preparación) de MDEA con atmósfera de gas de protección (nitrógeno) y después se calentó a 125 °C. A continuación se dosificaron 1741 g de óxido de propileno durante 110 minutos, aumentando la presión del reactor de 120 kPa (absoluta) iniciales a 510 kPa (absoluta). Después de un tiempo de postreacción de 120 minutos con agitación a 125 °C se retiraron por destilación las partes volátiles durante 30 minutos a 125 ° al vacío y la mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente.

Las propiedades de los poliésteres obtenidos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo número	3 (PESP-1)	4 (PESP-2)
Poliestercoxilato	PES-1	PES-2
Poliestercoxilato [g]	174,05	12845
Catalizador	MDEA	MDEA
Cantidad de catalizador [ppm]	1000	863
Óxido de propileno [g]	25,95	1741
Tiempo de dosificación [min]	195	110
Postreacción [min]	60	120
Índice de hidroxilo [mg de KOH/g]	65,8	63,5
Índice de acidez [mg de KOH/g]	0,04	0,05
Viscosidad [mPas, 25 °C]	15790	19895
Grupos OH 1°/2° [mol/mol]	32/68	32/68

**5. Preparación de materiales de espuma blanda de poliuretano**

En formas de procesamiento habituales para la preparación de materiales de espuma de poliuretano después del procedimiento de una etapa, los materiales de partida mencionados en los ejemplos según la tabla 2 en las

## ES 2 575 652 T3

preparaciones de ensayo PUR-1, PUR-2 y PUR-3 se hacen reaccionar conjuntamente. Las preparaciones PUR-1 y PUR-3 son ejemplos comparativos. La tabla 2 muestra también los resultados de las preparaciones.

Tabla 2

			PUR-1	PUR-2	PUR-3
Formulación	Desmophen VP, PU 60WB01 (comparativo)	[partes en peso]	100		100
	PESP-1 (según la invención)	[partes en peso]		100	
	Agua introducida	[partes en peso]	3,0	3,0	3,0
	Agua total	[partes en peso]	3,0	3,0	3,0
	Silbyk 9100	[partes en peso]	1,0	1,0	1,0
	RCA 117	[partes en peso]	0,25		
	Niax A30	[partes en peso]	0,25		
	Niax A1	[partes en peso]		0,10	0,10
	Dabco 33LV	[partes en peso]		0,20	0,20
	Addocat SO	[partes en peso]		0,10	0,10
	TDI total	[partes en peso]	38,31	39,16	38,31
	Desmodur T80	[partes en peso]	19,15	39,16	38,31
	Desmodur T65	[partes en peso]	19,15		
	Índice característico	[partes en peso]	100	100	100
Procesamiento	Tiempo inicial	[s]	15	18	10
	Tiempo de subida	[s]	85	95	120
Propiedades	Estructura celular		fina	fina	*
	Densidad aparente (DIN EN ISO 3386-1-98)	[kg/m <sup>3</sup> ]	42	41	*
	Resistencia a la tracción (DIN EN ISO 1798)	[kPa]	137	127	*
	Alargamiento de rotura (DIN EN ISO 1798)	[%]	190	210	*
	Dureza en compresión (DIN EN ISO 3386-1-98)	[kPa]	6,1	5,4	*
	Deformación permanente al 90 % de compresión (DIN EN ISO 1865-2000)	[%]	2,9	3,3	*
*: En esta preparación se observó una contracción del material de espuma blanda de poliuretano. Por ello no se determinaron las propiedades.					

- 5 Se aprecia que en las espumas que no son según la invención que se prepararon usando el polioli Desmophen VP.PU 60WB01, con una mezcla 1:1 de 2,4-TDI : 2,6- TDI 80 : 20 (T80) y 2,4-TDI : 2,6- TDI 65 : 35 (T65) se obtiene un material de espuma blanda de poliuretano útil (PUR-1). Este no es el caso en el uso de T80 puro. Por el contrario,

se obtiene una espuma blanda de poliuretano PUR-2 preparada según la invención también con el uso de T80 puro.

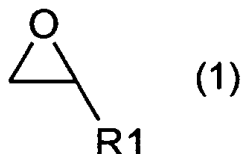
5 Aquí se muestra la ventaja del procedimiento según la invención, por el que se pueden obtener espumas de poliuretano, incluso cuando sólo se usa isocianato de calidad T80 en vez de las dos calidades necesarias convencionalmente hasta la fecha de T80 y T65. Se tiene en primer lugar una ventaja económica, debido a que el T80 es en general más barato que el T65. Además, esto también significa que la flexibilidad de formulaciones de espuma blanda de ésteres es superior a este respecto que las alternativas de isocianato según disponibilidad o precio que se abren en la elección del isocianato.

10 Debido a los polioles especiales en el procedimiento según la invención también es posible usar una cantidad determinada de catalizadores de estaño como sustituto parcial de catalizadores de amina. Esto repercute de forma adecuada sobre las propiedades desventajosas producidas por cantidades elevadas de catalizadores de amina, tales como, por ejemplo, el olor o el comportamiento de envejecimiento.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una espuma blanda de poliuretano, que comprende la etapa de la reacción de

5 A) poliésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios que pueden obtenerse a partir de la reacción de un poliéster que comprende grupos terminales carboxilo con un epóxido de la fórmula general (1):



en la que R1 representa un resto alquilo o un resto arilo y en la que el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo presenta un índice de acidez de  $\geq 25$  mg de KOH/g hasta  $\leq 400$  mg de KOH/g y un índice de hidroxilo  $\leq 5$  mg de KOH/g

10 con

B1) poliisocianatos, que se seleccionan del grupo que comprende toluilendiisocianato, difenilmetanodiisocianato, difenilmetanodiisocianato polimérico, xililendiisocianato, naftilendiisocianato, hexametilendiisocianato, diisocianatod ciclohexilmetano y/o isoforondiisocianato.

B2) prepolímeros de los poliisocianatos indicados en B1);

15 B3) alofanatos, ureas, biurets, isocianuratos, uretdionas y/o carbodiimidas de los poliisocianatos indicados en B1); y/o

B4) derivados de carbodiimida/uretonimina de los poliisocianatos indicados en B1);

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la preparación de los poliésteres A) se preparan los poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo, usándose por mol de grupo hidroxilo de un alcohol una cantidad de  $\geq 1,03$  moles hasta  $\leq 1,90$  moles de grupos carboxilo o de equivalentes de grupos carboxilo de un componente ácido.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la preparación de los poliésteres A) se preparan los poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo inmediatamente antes de la reacción con el epóxido de la fórmula general (1)

25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la preparación de los poliésteres A) el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo puede obtenerse a partir de la reacción de

etilenglicol y dietilenglicol y sus homólogos superiores, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2-metilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-1,5, glicerina, pentaeritritol y/o 1,1,1-trimetilopropano

30 con

ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido piromelítico ácido trimelítico y/o caprolactona.

35 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la preparación de poliésteres A) R1 es, en el epóxido de la fórmula general (1), metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, ciclohexilo o fenilo.

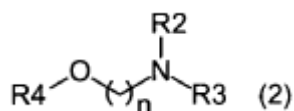
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la preparación de los poliésteres A) la reacción con el epóxido de la fórmula general (1) se realiza a una temperatura de  $\geq 70$  °C hasta  $\leq 150$  °C.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en los poliésteres A) la proporción molar de grupos hidroxilo secundarios es de  $\geq 50$  % en moles hasta  $\leq 100$  % en moles.

40 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la preparación de los poliésteres A) la reacción del poliéster que comprende grupos terminales carboxilo con el epóxido de la fórmula general (1) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende al menos un átomo de nitrógeno por molécula.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el catalizador está seleccionado del grupo constituido por:

- aminas de la fórmula general (2):



en la que:

R2 y R3 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

R2 y R3 forman conjuntamente con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

5 n es un número entero de 1 a 10;

R4 es hidrógeno, alquilo o arilo; o

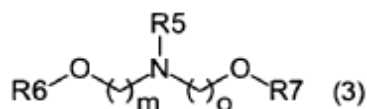
R4 representa  $-(\text{CH}_2)_x\text{-N(R41)(R42)}$ , en donde:

R41 y R42 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

10 R41 y R42 forman conjuntamente con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

x es un número entero de 1 a 10;

- aminas de la fórmula general (3):



en la que:

15 R5 es hidrógeno, alquilo o arilo;

R6 y R7 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo;

m y o son independientemente uno de otro un número entero de 1 a 10;

y/o

20 - diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, dialquilbencilamina, dimetilpiperazina, 2,2'-dimorfolinildietiléter y/o piridina.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que en la amina de la fórmula general (2) R2 y R3 son metilo, R4 es hidrógeno y n es igual a 2 o si R2 y R3 son metilo, R4 es  $-(\text{CH}_2)_2\text{-N(CH}_3\text{)}_2$  y n es igual a 2.

11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que en la amina de fórmula general (3) R5 es metilo, R6 y R7 son hidrógeno, m es igual a 2 y o es igual a 2.

25 12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la preparación del polímero de poliuretano se usan catalizadores que comprenden estaño, que presentan una proporción de la cantidad total de catalizador que se usa en la preparación del polímero de poliuretano de  $\geq 5\%$  en peso hasta  $\leq 99\%$  en peso.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliisocianato B) es toluilendiisocianato (TDI) con una proporción del isómero 2,4 de  $\geq 75\%$  en peso hasta  $\leq 100\%$  en peso.

30 14. Espuma blanda de poliuretano que puede obtenerse mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13.