

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 999**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2011 PCT/EP2011/053796**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011 WO11113792**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2011 E 11707878 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2547714**

54 Título: **Procedimiento de producción de polioles de poliéter con un alto contenido en óxido de etileno**

30 Prioridad:
17.03.2010 US 725631

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.02.2017

73 Titular/es:
**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (50.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE y
COVESTRO LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:
**LORENZ, KLAUS;
HOFMANN, JÖRG;
KLESCZEWSKI, BERT;
REESE, JACK y
PAZOS, JOSE**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 599 999 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 de producción de polioles de poliéter con un alto contenido en óxido de etileno

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polioles de poliéter con un número OH de 15 a 120 mg de KOH/g, a polioles de poliéter producidos mediante este procedimiento y a espumas de poliuretano flexibles producidas a partir de estos polioles de poliéter. Estos polioles de poliéter se preparan en presencia de catalizadores de cianuro de doble metal (DMC) y tienen un alto contenido en unidades de óxido de etileno (unidades de oxietileno).

10 Las espumas de poliuretano flexibles son espumas que contrarrestan la presión con una resistencia baja. Las espumas de poliuretano flexibles tienen celdillas abiertas permeables al aire y deformables de forma reversible. Las propiedades de las espumas de poliuretano flexibles dependen de la estructura de los polioles de poliéter, poliisocianatos y aditivos, tales como catalizadores y estabilizantes, usados para su producción. Con respecto a los polioles de poliéter, la funcionalidad, la longitud de la cadena, los epóxidos usados (óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) son de particular importancia) y la proporción de los epóxidos usados tienen gran influencia sobre la capacidad de procesamiento de los polioles de poliéter y sobre las propiedades de las espumas de poliuretano flexibles producidas a partir de estos polioles de poliéter. Los polioles de poliéter que son adecuados para la producción de espumas de poliuretano flexibles tienen, en general, una funcionalidad hidroxilo de 2,2 a 4,0. Estos polioles de poliéter se obtienen mediante la adición de óxido de propileno exclusivamente o una mezcla de óxido de propileno/óxido de etileno que tienen un contenido en óxido de propileno de al menos 70 % en peso sobre un compuesto iniciador con una funcionalidad hidroxilo adecuada. Para la producción de una serie de espumas de poliuretano, tales como espumas blandas, hiperblandas y espumas viscoelásticas, y para la apertura de las celdas, también se usan los polioles de poliéter con un contenido alto en óxido de etileno (es decir, contenido en óxido de etileno > 70 % en peso). Estos polioles de poliéter con un contenido alto en óxido de etileno normalmente tienen una estructura de 3 bloques. Una "estructura de 3 bloques" es un poliol de poliéter en el que el compuesto iniciador (p. ej., glicerol) se alarga primero con solo óxido de propileno (PO) de modo que se forma un bloque puro de PO, después se hace reaccionar con una mezcla de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) para formar un bloque mixto con distribución aleatoria de unidades de EO y PO (tal bloque mixto también se denomina "bloque mixto aleatorio de EO/PO") y, después, se hace reaccionar exclusivamente con óxido de etileno en una tercera etapa para obtener un bloque de EO puro en el extremo de la cadena. La tercera etapa también se denomina "tapa de EO" en lo siguiente. Estos polioles de poliéter con una estructura de 3 bloques generalmente tienen > 70 % en peso de unidades de oxietileno.

25 En la técnica anterior, la preparación de polioles de poliéter se lleva a cabo convencionalmente con una poliadición de epóxidos catalizada con base (p. ej., KH) a compuestos iniciadores polifuncionales. Los polioles de poliéter con un contenido alto en unidades de óxido de etileno que tienen una estructura de 3 bloques sin problemas mediante catálisis con KOH. No obstante, una desventaja es que, una vez terminada la poliadición, el catalizador a pH básico se debe eliminar del poliol de poliéter en un proceso muy complicado, por ejemplo mediante neutralización, destilación y filtración. Los residuos de catalizador se deben eliminar completamente de los polioles de poliéter para evitar reacciones secundarias indeseables, como la formación de estructuras de poliisocianurato durante la espumación. Además, las espumas flexibles basadas en polioles preparadas mediante el procedimiento catalizado con bases no suelen tener propiedades de uso a largo plazo óptimas.

35 La catálisis con compuestos de cianuro de metal doble (catálisis DMC) se conoce desde la década de 1960 como procedimiento alternativo para la preparación de polioles de poliéter. Los catalizadores DMC mejorados altamente activos como los descritos en las patentes de EE.UU. 5,470,813 y US 6,696,383; los documentos EP-A 0 700 949; EP-A 0 743 093; EP-A0 761 708; WO-A 97/40086; WO-A 98/16310 y WO-A 00/47649 0 761 708; WO-A 97/40086; 45 WO-A 98/16310 y WO-A 00/47649 tienen una elevada actividad y posibilitan la producción de polioles de poliéter a concentraciones del catalizador muy bajas (50 ppm o menos). A estos niveles bajos del catalizador, ya no es necesario separar el catalizador DMC del poliol de poliéter antes de usar dicho poliol de poliéter para producir un poliuretano, por ejemplo una espuma de poliuretano flexible. Como resultado, la complejidad de la producción industrial de poliol de poliéter disminuye significativamente. Una desventaja de la preparación de polioles de poliéter mediante catálisis DCM es que los polioles de poliéter que tienen una estructura de 3 bloques no se pueden producir mediante catálisis DCM porque en la tapa de EO se forma una mezcla heterogénea, a menudo de fase separada, del poliol de poliéter con un contenido bajo de unidades de oxietileno y poliol de poliéter altamente etoxilado y/o óxido de polietileno.

50 Los polioles de poliéter preparados mediante catálisis DCM con un contenido alto de grupos terminales OH primarios y un contenido en unidades de oxietileno > 70 % en peso se describen en el documento WO-A 00/64963. No obstante, el procedimiento por el cual se producen estos polioles de poliéter requiere el uso de compuestos iniciadores propoxilados oligoméricos obtenidos con antelación de compuestos iniciadores de peso molecular bajo (p. ej., glicerol) mediante catálisis convencional con KOH con la posterior separación del catalizador. Sin embargo, el uso de dichos compuestos iniciadores incrementa la complejidad del procedimiento. Además, los polioles de poliéter preparados mediante este procedimiento son menos adecuados para usar en la producción de espumas flexibles.

(Véase el Ejemplo de Comparación 1 (poliol A1-1) y el Ejemplo de Comparación 15).

El documento EP-A 1 097 179 describe un procedimiento para la preparación de una dispersión de poliol en el que el reactor se carga primero con un precursor del poliol que tiene una funcionalidad nominal de 2 a 8, 35 % en peso o menos de unidades de oxietileno y un peso equivalente de 700 Da o más. A continuación, se introduce en el reactor un iniciador de poliol con un peso equivalente inferior 300 Da antes o durante la oxialquilación del primer poliol precursor, con una mezcla de óxidos de alquileo que contienen al menos 50 % en peso del óxido de etileno en presencia de un catalizador de oxialquilación que es, preferentemente, un catalizador DCM. La oxialquilación prosigue hasta que el segundo poliol ha alcanzado un peso equivalente de al menos 500 Da. Las dispersiones producidas en el documento EP-A 1 097 179 son dispersiones líquidas de a) poliéteres dibloque compuestos por bloques internos que tienen contenidos elevados de unidades de oxipropileno y pesos equivalentes de al menos 700 Da y bloques externos que tienen contenidos elevados de unidades de oxipropileno con b1) poliéteres monobloque que tienen contenidos elevados de unidades de oxipropileno o b2) poliéteres dibloque siendo el bloque interno de alto contenido en unidades de oxipropileno significativamente más corto que el correspondiente bloque en el componente a). Estas dispersiones son estables (no se produce una separación de fases visible) a temperatura ambiente durante un periodo de al menos 3 días. El contenido total de oxietileno en el producto final de aproximadamente 65 % se puede conseguir mediante este procedimiento. Estos polioles en dispersión se pueden usar para la producción de espumas hiperblandas. No obstante, el procedimiento de preparación descrito en el documento EP-A 1 097 179 es complicado, no es muy flexible, requiere el uso de un precursor oligomérico alcoxilado que debe prepararse con antelación a partir de compuestos iniciadores de bajo peso molecular (p. ej., mediante catálisis convencional con KOH con la posterior separación del catalizador) y da una mezcla de polioles que incluye un poliol que tiene un contenido elevado de unidades de oxipropileno y un poliol con un contenido elevado de unidades de oxietileno.

El documento EP-A 879 259 divulga un procedimiento para la preparación de polioles de poliéter en el que las mezclas de óxido de propileno/óxido de etileno con solo hasta un 20 % en peso de óxido de etileno (EO) se miden continuamente junto con el compuesto iniciador de bajo peso molecular.

El documento EP-A 912.625 divulga un procedimiento para la preparación de polioles de poliéter en el que exclusivamente óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno/óxido de etileno con un contenido en óxido de etileno de hasta 12 % en peso se mide continuamente junto con el compuesto iniciador de bajo peso molecular.

Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento simple para la preparación de polioles de poliéter que tienen un contenido de unidades de oxietileno de entre 73 % en peso y 80 % en peso, que son adecuados para la producción de espumas de poliuretano flexibles.

También es un objeto de la presente invención proporcionar polioles de poliéter útiles para la producción de espumas de poliuretano flexibles que tienen propiedades mecánicas mejores que las espumas de poliuretano flexibles producidas con poliéteres de 3 bloques preparados por medio de catálisis básica convencional.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar polioles de poliéter útiles para la producción de espumas de poliuretano flexibles que tienen un punto de compresión bajo (CS).

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento simple y económico para la producción de polioles de poliéter útiles que tienen un contenido alto en grupos de oxietileno mediante catálisis DCM.

Estos y otros objetos que serán evidentes para los expertos en la técnica se consiguen mediante introducción continua de una mezcla de un compuesto iniciador de bajo peso molecular y una mezcla de óxidos de alquileo que satisfacen los requisitos de la composición especificados en un reactor que contiene una mezcla de catalizador DCM y un poliol de polioxialquileo que satisfacen los requisitos de la composición especificados y permiten que reaccionen los contenidos del reactor.

Descripción detallada de la invención

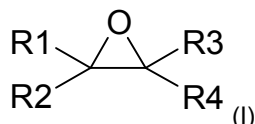
La materia objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-9 adjuntas. está dirigida a un procedimiento para la preparación de polioles de poliéter con un número OH de 15 a 120 mg de KOH/g, y a polioles de poliéter producidos mediante este procedimiento.

En la primera etapa del procedimiento de la presente invención, en el reactor se introduce una mezcla de catalizador DMC y un poliol poli(oxialquileo). Las cadenas de poliéter en el poli(poliole de oxialquileo) tienen, preferentemente, una proporción en peso de las unidades de oxietileno con las unidades de alquilo oxietileno de 73 a 80 unidades de oxietileno a 20 a 27 unidades de alquilo oxietileno, más preferentemente la misma proporción en peso de unidades de oxietileno a unidades de alquilo oxietileno que la mezcla de óxido de etileno y óxido de alquileo sustituido introducido en la segunda etapa del procedimiento.

En la segunda etapa del procedimiento de la presente invención, al menos un compuesto iniciador de bajo peso

5 molecular que tiene una funcionalidad hidroxilo de 1,0 a 8,0 y una mezcla que incluye a) 73 a 80 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de a+b) de óxido de etileno y b) de 20 a 27 partes en peso (en base a la suma de las partes en peso de a+b) de al menos un óxido de alquileno sustituido se miden continuamente en la mezcla introducida en el reactor en la primera etapa del procedimiento de la presente invención. La suma de las partes de a) + b) es igual a 100 partes en peso.

El óxido de alquileno sustituido incluido en la mezcla introducida en el reactor en la segunda etapa del procedimiento de la presente invención se escoge del grupo de compuestos representados por la Fórmula (I)



10 en la que R1, R2, R3 y R4, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, un grupo alquilo C1-C12 y/o un grupo fenilo, a condición de que al menos uno de los radicales R1 a R4 no sea hidrógeno y que uno o más grupos metileno en el radical alquilo C1-C12 también se pueden sustituir por un heteroátomo tal como un átomo de oxígeno o un átomo de azufre.

15 La funcionalidad hidroxilo f(OH) es el número de grupos hidroxilo por compuesto iniciador de bajo peso molecular. En el caso de una mezcla de compuestos iniciadores de bajo peso molecular ("mezcla iniciadora"), la funcionalidad promedio en número calculada se indica como la funcionalidad hidroxilo mixta fn(OH) que se calcula dividiendo el número de grupos hidroxilo por unidad de peso de la mezcla iniciadora por el número de moles de iniciador por unidad de peso de la mezcla iniciadora. Los polioles de poliéter producidos mediante procedimiento de la presente invención tienen una funcionalidad hidroxilo mixta de entre 2,2 y 6,0, preferentemente entre 2,4 y 5,0 y, más preferentemente entre 2,5 y 4,0.

20 Más preferentemente, la mezcla introducida en el reactor en la primera etapa del procedimiento de la presente invención es una mezcla de catalizador DMC y un poliol de poliéter ("heel") que puede obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención.

25 En otra realización preferida la presente invención, la segunda etapa del procedimiento se lleva a cabo en un reactor o sistema de reactor en el que al menos un compuesto iniciador de bajo peso molecular que tiene una funcionalidad hidroxilo de 1,0 a 8,0, catalizador DMC y la mezcla de a) y b) se miden de forma continua y la mezcla resultante de la etapa (ii) se elimina continuamente del reactor o sistema de reactor en uno o más puntos aplicables.

Sorprendentemente se ha encontrado que los polioles de poliéter producidos por el procedimiento de la presente invención son extraordinariamente adecuados para la producción de espumas de poliuretano flexibles.

30 Por tanto, la presente invención proporciona espumas de poliuretano flexibles producidas mediante reacción de poliisocianatos y los polioles de poliéter de la presente invención. Sorprendentemente se ha encontrado que mediante el procedimiento de la presente invención se obtiene un poliol de poliéter claro, homogéneo y de viscosidad baja con una distribución del peso molecular que se puede procesar para producir espumas de poliuretano flexibles extraordinarias. Estas propiedades ventajosas también se retienen, sorprendentemente, si un poliol de polioxialquileno con cadenas de poliéter que tienen la misma composición de epóxido que la mezcla de epóxido medida en el reactor en la segunda etapa del procedimiento de la presente invención también se usa en la primera etapa del procedimiento de la presente invención como medio de partida que contiene el catalizador DMC. Por tanto, particularmente preferible es que el producto de poliol de poliéter ("heel") se use como medio de partida porque no es necesaria ninguna infraestructura por separado (p. ej., tanque de almacenamiento) para el medio de partida. Esto es una gran ventaja para la rentabilidad del proceso.

40 Poliisocianatos adecuados para la producción de espumas flexibles de acuerdo con la presente invención incluyen: poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, del tipo descrito en Justus Liebigs Annalen der Chemie 562 (1949) 75. Ejemplos de dichos isocianatos incluyen los representados por la fórmula



45 en la que

n representa un número entero de 2 a 4, preferentemente 2, y

Q representa un radical de hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 18, preferentemente de 6 a 10 átomos de C, un radical de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 4 a 15, preferentemente de 5 a 10 átomos de C, un radical de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15, preferentemente de 6 a 13 átomos de C o un radical de hidrocarburo aralifático que tiene de 8 a 15, preferentemente de 8 a 13 átomos de C.

50 Se prefieren los poliisocianatos como los descritos en el documento DE-OS 2 832 253. Aquéllos que son

particularmente preferidos son los poliisocianatos que están fácilmente disponibles industrialmente, por ejemplo 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato y cualquier mezcla deseada de estos isómeros ("TDI"); polifenil-polimetileno-poloisocianatos, tales como los preparados mediante condensación de anilina-formaldehído y la posterior fosgenación ("MDI bruto"); y poliisocianatos que contiene grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos aloganato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados"), en concreto los poliisocianatos modificados que derivan de 2,4- y/o 2,6-tolueno diisocianato o de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetano-diisocianato.

Los polioles de poliéter empleados en el procedimiento de la presente invención se producen mediante poliadición de epóxidos catalizada con DMC en uno o más compuestos iniciadores de bajo peso molecular.

Los catalizadores DMC que son adecuados para producir los polioles de poliéter de la presente invención se conocen. (Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3,404,109; 3,829,505; 3,941,849; y 5,158,922). Catalizadores preferidos son los catalizadores DMC altamente activos mejorados descritos en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5,470,813 y 6,696,383; EP-A 0 700 949; EP-A 0 743 093; EP-A 0 761 708; WO-A 97/40086; WO-A 98/16310; y WO-A 00/47649. Estos catalizadores altamente activos hacen posible producir polioles de poliéter a concentraciones del catalizador muy bajas (50 ppm o menores). Los catalizadores DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 0 700 949, que, además de un compuesto de cianuro de metal doble, tal como hexacianocobaltato de cinc (III) y un ligando de complejo orgánico, tal como terc-butanol, también contienen un poliol de poliéter con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol, son un ejemplo típico.

Los compuestos iniciadores de peso molecular bajo se pueden usar en el procedimiento de la presente invención son, preferentemente, compuestos que tienen pesos moleculares (promedio en número) de 18 a 1.000 g/mol de 1 a 8 de átomos de hidrógeno activo de Zerewitinoff. El hidrógeno unido a N, O S se denomina hidrógeno activo de Zerewitinoff (en ocasiones también solo "hidrógeno activo") si libera metano mediante reacción con yoduro de metilmagnesio mediante un procedimiento descubierto por Zerewitinoff. Ejemplos típicos de compuestos con hidrógeno activo de Zerewitinoff son compuestos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo, amino, imino o tiol, como grupos funcionales. Los compuestos iniciadores con grupos hidroxilo se usan, preferentemente, en el procedimiento de la presente invención. Ejemplos de compuestos iniciadores adecuados incluyen: metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, bisfenol A, trimetilolpropano, glicerol, aceite de ricino, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa y agua. Compuestos iniciadores de bajo peso molecular particularmente preferidos son 1,2-propilenglicol y glicerol. Los compuestos iniciadores de bajo peso molecular pueden, en principio, usarse en el procedimiento de la presente invención individualmente o como mezclas. Dado que la funcionalidad hidroxilo $f_n(\text{OH})$ del poliol de poliéter se determina por la funcionalidad de los compuestos iniciadores de bajo peso molecular o de la mezcla de dos o más compuestos iniciadores de bajo peso molecular, compuestos iniciadores de bajo peso molecular con una funcionalidad de 3 a 6, preferentemente de 3 a 5 y, más preferentemente, de 3 y 4 se pueden usar individualmente o como mezclas con los compuestos iniciadores. Los compuestos iniciadores de bajo peso molecular con una funcionalidad de 1 o 2 o 7 u 8, preferentemente de 1 o 2 o de 6 a 8, más preferentemente de 1 o 2 o de 5 a 8, se pueden usar como mezcla con los compuestos iniciadores de bajo peso molecular mencionados anteriormente.

El número de OH de los polioles de poliéter obtenidos mediante catálisis DCM de acuerdo con el procedimiento de la presente invención está entre 15 y 120 mg de KOH/g, preferentemente entre 20 y 100 mg de KOH/g, y más preferentemente entre 25 y 60 mg de KOH/g.

Preferentemente, los polioles de poliéter obtenidos mediante catálisis DCM solo contienen un bloque mixto de epóxido obtenido de al menos 73 % en peso de óxido de etileno y, como máximo, 27 % en peso de uno o más óxidos de etileno sustituidos. Los óxidos de etileno sustituidos que se usan preferentemente son óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2-3-butileno u óxido de estireno. Preferentemente se usa óxido de propileno.

Dentro del bloque mixto de epóxido, la proporción entre óxido de etileno y óxido de alquileno sustituido se puede mantener constante en la longitud completa del bloque mixto. No obstante, también es posible variar la proporción dentro del bloque mixto. Por ejemplo, en algunos usos es ventajoso incrementar la proporción de la mezcla entre óxido de etileno y óxido de alquileno sustituido hacia el extremo de la cadena para obtener contenidos más altos de grupos terminales de hidroxilo primario. No obstante, el bloque mixto de epóxido del producto final deberá contener ventajosamente en su totalidad

- a) de 73 a 80 partes en peso, preferentemente de 74 a 80 partes en peso, más preferentemente de 75 a 80 partes en peso (en cada caso en base a la suma de las partes en peso de a+b, con la suma de las partes en peso de a) y b) igual a 100 partes en peso) de óxido de etileno y
- b) de 20 a 27 partes en peso, preferentemente de 20 a 26 partes en peso, más preferentemente de 20 a 25 partes en peso (en cada caso en base a la suma de las partes en peso de a+b, con la suma de las partes en peso de a) y b) igual a 100 partes en peso) de al menos un óxido de alquileno sustituido.

Sorprendentemente se ha encontrado que los productos con contenidos en el grupo de oxietileno de más de 80 partes en peso (por 100 partes en peso de a+b) en las cadenas de poliéter tienden hacia una turbidez intensa durante en almacenamiento y también se producir fase macroscópica durante un periodo de tiempo largo. Por tanto, es una desventaja si hay más de 80 partes en peso por 100 partes en peso de a) más b) de unidades del grupo de

oxietileno en las cadenas de poliéter.

Los polioles de poliéter de la presente invención con números de OH de entre 15 y 120 mg de KOH/g empleados para la producción de espumas de poliuretano flexibles se obtienen mediante un procedimiento catalizado con DMC en el que los compuestos iniciadores de bajo peso molecular con una funcionalidad hidroxilo (mixta) de 2,2 a 6,0 y una mezcla de epóxido se miden de forma continua en un medio de partida de poli(oxialquileno) polioliol que contiene un catalizador DMC. La composición de la mezcla de epóxido de óxido de etileno y uno o más óxidos de alquileno sustituidos se escoge de forma que la composición total de las cadenas de poliéter en el producto final tiene al menos un 73 % en peso de unidades de oxietileno y hasta 27 % en peso de uno (o más) óxido(s) de alquileno adicionales, preferentemente no más de 80 % en peso de unidades de oxietileno.

Los polioles de poliéter de la presente invención que tienen números de OH de entre 15 y 120 mg de KOH/g empleados para la producción de espumas de poliuretano flexibles se obtienen preferentemente mediante un procedimiento catalizado con DMC en el que los compuestos iniciadores de bajo peso molecular con una funcionalidad hidroxilo (mixta) de 2,2 a 6,00 y una mezcla de epóxido compuesta por al menos un 73 % en peso de óxido de etileno y, como máximo, un 27 % en peso de uno o más óxidos de alquileno sustituidos se miden de forma continua en un medio de partida de poli(oxialquileno) polioliol con cadenas de poliéter que tienen la misma composición de epóxido que la mezcla de epóxido que contiene un catalizador DMC. El medio de partida de poli(oxialquileno) polioliol que contiene el catalizador DMC es, más preferentemente, el producto final de la presente invención.

El procedimiento para la preparación de polioles de poliéter de la presente invención se lleva a cabo, preferentemente, mediante un procedimiento catalizado por DMC completamente continuo en el que al menos un compuesto iniciador de peso molecular bajo con una funcionalidad hidroxilo de 1,0 a 8,0, el catalizador DMC y una mezcla están compuestos por

a) de 73 a 80 partes en peso, preferentemente de 74 a 80 partes en peso, más preferentemente de 75 a 80 partes en peso (por 100 partes en peso de a+b) de óxido de etileno, y

b) de 20 a 27 partes en peso, preferentemente de 20 a 26 partes en peso, más preferentemente de 20 a 25 partes en peso (por 100 partes en peso de a+b) de al menos un óxido de alquileno sustituido

se miden de forma continua en un reactor o sistema de reactor. El producto final se elimina continuamente del reactor o sistema de reactor en uno o más puntos aplicables.

Dada la tendencia general de los polioles de poliéter catalizados con DCM con un contenido alto en EO (> 60 % en peso) hacia la separación de fases y hacia la formación de mezclas heterogéneas, es muy sorprendente que un procedimiento catalizado por DMC completamente continuo con introducción continua de una mezcla de epóxido compuesta por el menos 73 % de óxido de etileno y, como máximo, 27 % en peso de uno o más óxidos de etileno sustituidos (p. ej., óxido de propileno) produce un polioliol de poliéter homogéneo y de viscosidad baja con una estrecha distribución del peso molecular que se puede procesar en espumas de poliuretano flexible de un modo extraordinario.

La alcoxilación catalizada con DMC se lleva a cabo, en general, a temperaturas de 50 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 80 a 180 °C, más preferentemente a temperaturas de 100 a 160 °C.

La concentración del catalizador DMC usado es, en general, de 5 a 100 ppm, preferentemente de 10 a 75 ppm y, más preferentemente de 15 a 50 ppm, en base a la cantidad de polioliol de poliéter que se va a preparar. Dada la concentración del catalizador muy baja, los polioles de poliéter se pueden usar para la producción de espumas de poliuretano flexibles sin eliminar el catalizador, sin que se influya de forma adversa a las calidades del producto de espuma.

Además de los polioles de poliéter que se acaban de describir que se preparan mediante catálisis DCM, se pueden incluir otros compuestos que contienen grupos hidroxilo (polioles) en la formulación de polioliol para la producción de las espumas de poliuretano flexibles de acuerdo con la invención. Estos polioles, que se conocen per se, se describen con detalle en, por ejemplo, Gum, Riese & Ulrich (eds.): "Reaction Polymers", Hanser Verlag, Munich 1992, p. 66-96 y G. Oertel (ed.): "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Hanser Verlag, Munich 1993, p. 57-75. Ejemplos de polioles adecuados se pueden encontrar en las referencias bibliográficas previamente mencionadas y en las patentes de EE.UU. 3 652 639; 4 421 872; y 4 310 632.

Los polioles que se usan preferentemente para producir espumas de poliuretano además de los polioles de poliéter de la presente invención son polioles de poliéter conocidos (en particular polioliol de polioxialquileno) y polioles de poliéter.

Los polioles de poliéter adicionales se preparan mediante procedimientos conocidos, preferentemente mediante poliadición catalizada por base o catalizada por DCM de epóxidos sobre compuestos iniciadores polifuncionales que contienen átomos de hidrógeno, tal como alcoholes o aminas. Ejemplos de compuestos iniciadores adecuados incluyen: etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, hexametilenglicol, bisfenol A, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, almidón degradado, agua, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina,

- 5 anilina, bencilamina, o- y p-toluidina, α,β -naftilamina, amoníaco, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y/o 1,6-hexametilen-diamina, o-, m- y p-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina, 2,2'-, 2,4- y 4,4'-diaminodifenilmetano y dietilenediamina. Epóxidos preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos. La acumulación de las cadenas de poliéter mediante alcoxilación se puede llevar a cabo únicamente con un epóxido monomérico, pero también se puede llevar a cabo de forma aleatoria o, también, por bloques con dos o tres epóxidos monoméricos diferentes.
- Los procedimientos para la preparación de dichos polioles de poliéter se describen en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", en "Reaction Polymers" y en las patentes de EE.UU. 1 922 451; 2 674 619; 1 922 459; 3 190 927; y 3 346 557.
- 10 Los procedimientos para la preparación de polioles de poliéster son, asimismo, bien conocidos y se describen en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", y "Reaction Polymers". Los polioles de poliéster se preparan, en general, mediante policondensación de ácidos carboxílicos polifuncionales o derivados de los mismos (p. ej., cloruros ácidos o anhídridos) con compuestos de hidroxilo polifuncionales.
- Los ácidos carboxílicos polifuncionales que se pueden usar incluyen: ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido fumárico o ácido maleico.
- Los compuestos de hidroxilo polifuncionales que se pueden usar incluyen: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,12-didecanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, trietilolpropano o glicerol.
- 20 La preparación de los polioles de poliéster también se puede realizar mediante polimerización con abertura de anillo de lactonas (p. ej., caprolactona) con dioles y/o trioles como iniciadores.
- Además se puede usar un componente reticulador para producir espumas de poliuretano flexibles de acuerdo con la presente invención. Ejemplos de agentes de reticulación adecuados incluyen: dietanolamina, trietanolamina, glicerol, trimetilolpropano (TMP), aductos de dichos compuestos de reticulación con óxido de etileno y/u óxido de propileno con un número de OH de < 1.000 o, también, glicoles con un peso molecular promedio en número de \leq 1.000. Particularmente preferidos son trietanolamina, glicerol, TMP o aductos de EO y/o PO de peso molecular bajo de estos compuestos.
- 25 Opcionalmente se pueden usar sustancias auxiliares conocidas, aditivos y/o agentes ignífugos en la producción de espumas de poliuretano de acuerdo con la presente invención. En este contexto, se entiende que las sustancias auxiliares significan, en particular, cualquiera de los catalizadores y estabilizantes conocidos. Como agente ignífero se puede usar, por ejemplo, melamina.
- Los catalizadores que opcionalmente se pueden incluir en la mezcla de reacción de formación de poliuretano se conocen. Ejemplos de catalizadores adecuados incluyen: aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamini, N-metilmorfolina, N-etil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, pentametildietilentriamina y homólogos superiores (DE-A 26 24 527 y DE-A 26 24 528), 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis(dimetilaminoalquil)-piperazinas (DE-A 26 36 787), N,N-dimetilbencil-amina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilbencil-amina, adipato de bis(N,N-dietilaminoetil), N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil- β -fenil-etil-amina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, amidinas monocíclicas y bicíclicas (DE-A 17 20 633), bis(dialquilamino)alquiléteres (patente de EE.UU. 3 330 782, DE-A 10 30 558, DE-A 18 04 361 y DE-A 26 18 280) y aminas terciarias que contienen grupos amida (preferentemente grupos formamida) de acuerdo con los documentos DE-A 25 23 633 y DE-A 27 32 292. Otros catalizadores adecuados incluyen cualquiera de las bases de Mannich conocidas de aminas secundarias, por ejemplo dimetilamina, y aldehídos, preferentemente formaldehído, o cetonas, tales como acetona, metil etilcetona o ciclohexanona, y fenoles, tales como fenol, nonilfenol o bisfenoles. Las aminas terciarias que contienen átomos de hidrógeno que son activos frente a los grupos isocianato y que se pueden usar como catalizador incluyen: trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, productos de reacción de los mismos con óxidos de alquileo, tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno, y aminas secundarias-terciarias de acuerdo con el documento DE-A 27 32 292. Otros catalizadores adecuados incluyen sila-aminas con enlaces carbono-silicio, tales como los descritos en el documento DE-A 12 29 290 (p. ej., 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietil-aminometiltetrametildisiloxano). Otros catalizadores adecuados incluyen: Bases que contienen nitrógeno, tales como hidróxidos de tetraalquilamonio; hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido sódico; fenolatos de metal alcalino, tales como fenolato sódico; o alcoholatos de metal alcalino, tales como alcoholato sódico. También se pueden usar hexahidrotiazinas como catalizadores (DE-A
- 35 17 69 043). La reacción entre grupos NCO y átomos de hidrógeno activo de Zerewitinoff también se acelera considerablemente mediante lactamas y azalactamas, en la que inicialmente se forma una asociación entre la lactama y el compuesto con hidrógeno ácido. Dichos asociados y su acción catalizadora se describen en los documentos DE-A 20 62 286, DE-A 20 62 289, DE-A 21 17 576, DE-A 21 29 198, DE-A 23 30 175 and DE-A 23 30 211. También se pueden usar como catalizadores compuestos organometálicos, en particular compuestos de órgano estaño. Compuestos de estaño orgánico son, además de compuestos que contienen azufre, tales como
- 55

mercaptida de di-n-octil-estaño (DE-A 17 69 367 y patente de EE.UU. 3 645 927); preferentemente, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II), y compuestos de estaño (IV), tales como óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño.

5 Cualquiera de catalizadores mencionados con anterioridad pueden, por supuesto, usarse en forma de mezclas. En este contexto, las combinaciones de compuestos de metales orgánicos y amidinas, aminopiridinas o hidrazinopiridinas son de particular interés (DE-A 24 34 185, DE-A 26 01 082 y DE-A 26 03 834). Los denominados catalizadores poliméricos, como los descritos en el documento DE-A 42 18 840, también se pueden usar como catalizadores. Estos catalizadores son productos de reacción presentes en forma de sal de metal alcalino, de

10 alcoholes que son trifuncionales o más de trifuncionales y tienen pesos moleculares (promedio en número) de 92 a 1.000 con anhídridos de ácido carboxílico cíclico. Los productos de reacción tienen (como media estadística) al menos 2, preferentemente de 2 a 5 grupos hidroxilo y al menos 0,5, preferentemente de 1,0 a 4 grupos carboxilato, siendo los contraiones de los grupos carboxilato cationes de metales alcalinos. Los "productos de reacción" de los componentes de partida también pueden ser, como se ve a partir del contenido de grupos carboxilato, mezclas de

15 productos de reacción verdaderos con cantidades en exceso de alcoholes. Alcoholes polifuncionales adecuados para la preparación de los productos de reacción son, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, sorbitol, pentaeritritol, mezclas de dichos alcoholes polifuncionales, productos de alcoxilación de dichos alcoholes polifuncionales que tienen pesos moleculares (promedio en número) de 92 a 1.000, caracterizados porque el óxido de propileno y/u el

20 óxido de etileno en cualquier secuencia deseada o en una mezcla, pero, preferentemente, exclusivamente óxido de propileno, se usa/n en la alcoxilación. Anhídridos de ácido carboxílico cíclicos adecuados para la preparación de los productos de reacción son, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido succínico, anhídrido pirometílico o cualquier mezcla deseada de dichos anhídridos. Preferentemente se usa particularmente anhídrido maleico. Otros representativos de catalizadores que se van a usar y detalles del modo de

25 acción de los catalizadores se describen en Vieweg y Höchtlen (eds.): Kunststoff-Handbuch, volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, p. 96 - 102.

En general, los catalizadores se usan en cantidades de 0,001 a 10 % en peso en base al peso total de los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos frente a los isocianatos.

Otros aditivos que se pueden usar opcionalmente sin aditivos de superficie activa, tales como emulsionantes y estabilizantes de espumas. Emulsionantes adecuados incluyen las sales de sodio de sulfonatos de aceite de ricino

30 o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como oleato de dietilamina o estearato de dietanolamina. También se pueden usar de forma conjunta como aditivos de superficie activa sales de metal alcalino o de amonio de ácidos sulfónicos tales como las sales de ácido dodecibencenosulfónico o ácido dinaftil-metano-sulfónico, o de ácidos grasos, tales como ácido ricinoleico, o de ácidos grasos poliméricos.

Estabilizantes en espuma que se pueden usar incluyen poliéter-siloxanos, específicamente los que son hidrosolubles. Estos compuestos se acumulan, en general, de forma que un copolímero de óxido de etileno y óxido

35 de propileno está unido a un radical de polidimetil-siloxano. Dichos estabilizantes de espuma se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N° 2 834 748; 2 917 480; y 3 629 308. A menudo son de particular interés los copolímeros de polisiloxano/polioxialquileño ramificados mediante grupos de alofanato, de acuerdo con el documento DE-A 25 58 523.

Otros posibles aditivos incluyen: Retardantes de la reacción, por ejemplo sustancias ácidas tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánico, reguladores celulares conocidos tales como parafinas o alcoholes grasos o

40 dimetilpolisiloxanos, pigmentos conocidos o colorantes; y agentes ignífugos, por ejemplo fosfato de tricloroetilo, fosfato de tricresilo o fosfato amónico y polifosfato amónico; y estabilizantes contra las influencias del envejecimiento y el desgaste; plastificantes, sustancias de acción fungiestáticas y bacterioestáticas; y cargas, tales como sulfato de

45 bario, tierras diatomeas, negro de carbono o caliza precipitada.

Otros ejemplos de aditivos de superficie activa y estabilizantes de espuma que opcionalmente se pueden usar de forma conjunta en la producción de poliuretanos de acuerdo con la presente invención, así como reguladores

50 celulares, retardantes de reacción, estabilizantes, sustancias ignífugas, plastificantes, colorantes y cargas; y sustancias activas fungiestática y bacterioestáticamente, y detalles del modo de uso y acción de estos aditivos se describen en Vieweg y Höchtlen (eds.): Kunststoff-Handbuch, volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, p. 103 - 113.

Posibles componentes de agentes de soplado que opcionalmente se pueden usar para producir poliuretanos de acuerdo con la presente invención incluyen cualquiera de los agentes de soplado conocidos. Agentes de soplado

55 adecuados incluyen: acetona; acetato de etilo; alcanos sustituidos con halógeno, tal como cloruro de metileno, cloroformo, cloruro de etilideno, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorodifluoro-metano y diclorodifluorometano; butano; isobutano; n-pentano; ciclopentano; hexano; heptano; o éter dietílico. Agentes de soplado inorgánicos adecuados incluyen aire, CO₂ o N₂O. Un agente de soplado también se puede conseguir mediante la adición de compuestos que se descomponen a temperaturas por encima de la temperatura ambiente con división de fases, por ejemplo nitrógeno (p. ej., compuestos azo, tales como azodicarboxamida o ácido

60 azoisobutírico nitrilo). Agentes de soplado particularmente preferidos son fluoroalcanos (HFC) que contienen hidrógeno y alcanos menores, tales como butano, pentano, isopentano, ciclopentano, hexano e iso-hexano,

opcionalmente en una mezcla de unos con otros y/o con la adición de agua. Otros ejemplos de agentes de soplado y detalles del uso de agentes de soplado se describen en Vieweg y Höchtlen (eds.): Kunststoff-Handbuch, volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, p. 108 et seq., p. 453 et seq. y p. 507 et seq. No obstante, lo más preferido es que el agua o el CO₂ sea el agente de soplado único.

- 5 En el procedimiento para producir poliuretanos de acuerdo con la presente invención, los compuestos de la reacción se pueden hacer reaccionar mediante un procedimiento de una etapa conocidos, el procedimiento de prepolímero o el proceso de semi-prepolímero. En el procedimiento de formación de poliuretano se usa, preferentemente, equipo mecánico tal como se describe en la patente de EE.UU. 2 764 565. Los detalles de otro equipo de procesamiento que también es adecuado se describen en Vieweg y Höchtlen (eds.): Kunststoff-Handbuch, volumen VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, p. 121 a 205.

15 En la producción de espuma de acuerdo con la presente invención, la formación de espuma también se puede llevar a cabo en moldes cerrados. En este contexto, la mezcla de reacción se introduce en un molde. Los moldes adecuados pueden estar hechos de metal, por ejemplo aluminio, o plástico, por ejemplo resina epoxi. La mezcla de reacción espumable se expande en el molde y forma el artículo conformado. La producción de espumas en molde se puede llevar a cabo de un modo tal que la espuma tendrá una estructura de celda en su superficie. No obstante, también se puede llevar a cabo de un modo tal que la espuma tendrá una piel compacta y un núcleo celular. La mezcla de reacción espumable se puede introducir en el molde en una cantidad tal que la espuma formada justo llene el molde. No obstante, es posible introducir más mezclas de reacción espumables en el molde que lo necesario para llenar el interior del molde con espuma. En el último caso, la producción se lleva a cabo con la denominada "sobrecarga", un procedimiento descrito en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3 178 490 y 3 182 104.

20 "Agentes de liberación externos" conocidos, como aceites de silicona, a menudo se usan de forma conjunta para la producción de espumas moldeadas. No obstante, los denominados "agentes de liberación interna" se pueden usar también, opcionalmente en una mezcla con agentes de liberación externa, como se divulga en, por ejemplo, los documentos DE-OS 21 21 670 y DE-OS 23 07 589.

- 25 Las espumas pueden producirse, por supuesto, mediante espumación en bloques o mediante el procedimiento en cinta transportadora doble. (véase "Kunststoff-Handbuch, volumen VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich Vienna, 3ª edición 1993, p. 148.)

30 Las espumas se pueden producir mediante varios procedimientos para la producción de espuma en bloques o en los moldes. En la producción de espuma en bloques, en una realización preferida de la invención, además de los polioles de poliéter de la presente invención, se usan aquéllos que tienen un contenido en óxido de propileno (PO) de al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 60 % en peso. Se ha demostrado que los polioles de poliéter con un contenido en grupos OH primarios de más del 40 % mol, en particular más del 50 % mol, son particularmente adecuados para la producción de espumas moldeadas en curado en frío.

Ejemplos

35 **Procedimientos:**

Los números de OH para los polioles producidos en estos Ejemplos se determinaron como se especifica en DIN 53240.

Las viscosidades se determinaron por medio de un viscosímetro rotatorio (Physica MCR 51, fabricante: Anton Paar) según lo especificado en DIN 53018.

- 40 La distribución en masa molar se determinó mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Se usó el aparato Agilent 1100 Series de Agilent.

Se indica la polidispersidad PD para la distribución del peso molecular Mw/Mn, en la que Mw representa el peso molecular promedio en peso y Mn representa el peso molecular promedio en número.

Detalles adicionales:

- 45 - Combinación de la columna: 1 pre-columna PSS, 5 µl, 8x50mm; 2 PSS SVD, 5 µl, 100 A°, 8x300mm; 2 PSS SVD, 5 µl, 1000 A°, 8x300mm, PSS es el fabricante de las columnas (Polymer Standard Solutions, Mainz, Alemania)
- Software para evaluación: WIN GPC de PSS
- Disolvente: THF (Merck LiChrosolv)
- 50 - Caudal: 1 ml/min
- Tipo de detector: Detector RI (índice de refracción), Shodex RI 74
- Normas de calibración usadas: Norma de calibración de PSS en base a poliestireno.

Ejemplos de preparación de polioles que se van a usar de acuerdo con la invención y polioles de comparación mediante variantes de proceso discontinuo**Materiales de partida:**

Catalizador para la adición de óxido de alquileo (catalizador DMC):

- 5 Catalizador de cianuro metálico doble que contiene hexacianocobaltato de cinc, terc-butanol y polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de 1.000 g/mol, preparado de acuerdo con la patente de EE.UU. 6,696,383, Ejemplo 10.

IRGANOX® 1076:

3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, Ciba SC, Lampertheim

10 Poliol A:

El poliol A es un poliol trifuncional con un número de OH de 400 mg de KOH/g. El poliol A se obtuvo mediante adición catalizada con KOH de óxido de propileno a glicerol mezclados mediante neutralización con ácido sulfúrico y eliminación de las sales formadas mediante filtración. Tras la filtración, al poliol se añadieron 500 ppm de IRGANOX® 1076 y 100 ppm de ácido fosfórico.

15 Poliol B:

- 555,5 g de Poliol A y 0,245 g de catalizador DMC se introdujeron en un autoclave de laboratorio de 10 l en atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y sus contenidos se sometieron a 130 °C durante un periodo de 0,5 horas y a una velocidad del agitador de 450 rpm al vacío al tiempo que se pasaban 50 ml de nitrógeno por minuto. Después, una mezcla de 1.332,7 g de óxido de propileno y 4.122,0 g de óxido de etileno se introdujeron en el autoclave durante un periodo de 6,05 h. La introducción del óxido de alquileo se inició a una presión de 13 kPa. El inicio de la reacción de polimerización se manifestó 9 minutos después del inicio de la introducción mediante un descenso acelerado de la presión, comenzando de una presión máxima alcanzada de 210 kPa. Tras un tiempo posreacción de 0,42 horas, la mezcla se calentó completamente a 130 °C al vacío durante 0,5 horas y, después, se enfrió hasta 80 °C y se añadieron 3,06 g de IRGANOX® 1076. El número de OH fue 37,1 mg de KOH / g y la viscosidad a 25 °C fue de 1.189 mPas. La proporción entre óxido de etileno y óxido de propileno en el producto final fue de 70/30.

Ejemplo 1: (comparación): Poliol A1-1

- 582,9 g de Poliol A y 0,282 g de catalizador DMC se introdujeron en un autoclave de laboratorio de 10 l en atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y sus contenidos se sometieron a 130 °C durante un periodo de tiempo de 0,5 horas y a una velocidad del agitador de 450 rpm al vacío al tiempo que se pasaban 50 ml de nitrógeno por minuto. Después, una mezcla de 1.389,2 g de óxido de propileno y 4.329,2 g de óxido de etileno se introdujeron en el autoclave durante un periodo de tiempo de 6,13 h. La introducción del óxido de alquileo se inició a una presión de 14 kPa. El inicio de la reacción de polimerización se manifestó 10 minutos después del inicio de la introducción mediante un descenso acelerado de la presión, comenzando de una presión máxima alcanzada de 140 kPa. Tras un tiempo posreacción de 0,42 horas, la mezcla se calentó completamente a 130 °C al vacío durante 0,5 horas y, después, se enfrió hasta 80 °C y se añadieron 3,246 g de IRGANOX® 1076. El número de OH fue 36,6 mg de KOH / g y la viscosidad a 25 °C fue de 1.203 mPas. La proporción entre óxido de etileno y óxido de propileno en el producto final fue de 70/30.

Ejemplo 2: Poliol A1-4a

- 750,2 g de Poliol B y 0,164 g de catalizador DMC se introdujeron en un autoclave de laboratorio de 10 l en atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y sus contenidos se sometieron a 130 °C durante un periodo de tiempo de 0,5 horas y a una velocidad del agitador de 450 rpm al vacío al tiempo que se pasaban 50 ml de nitrógeno por minuto. Una mezcla de 8,5 g de óxido de propileno y 26,5 g de óxido de etileno se introdujeron después en el autoclave. De este modo se activó el catalizador DMC. La introducción de 106,5 g de glicerol (que contiene 75 ppm de ácido fosfórico) se añadió a la introducción continua del resto de la mezcla de epóxido, compuesta por 3.862,9 g de óxido de etileno y 1.241,3 g de óxido de propileno. La introducción de la mezcla de epóxido se llevó a cabo en un tiempo de 6,0 horas. La introducción de glicerol terminó antes de la introducción de la mezcla de epóxido, de modo que al final de la fase de introducción se habían introducido 1.300 g adicionales de la mezcla de epóxido sin introducción de glicerol. Tras un tiempo posreacción de 0,33 horas, la mezcla se calentó completamente a 130 °C al vacío durante 0,5 horas y, después, se enfrió hasta 80 °C y se añadieron 3,017 g de IRGANOX® 1076. El número de OH fue 36,3 mg de KOH / g y la viscosidad a 25 °C fue de 1.542 mPas. La proporción entre óxido de etileno y óxido de propileno en el producto final fue de 75/25.

Ejemplo 3: Poliol A1-4b

750,5 g de Poliol A1-4a y 0,164 g de catalizador DMC se introdujeron en un autoclave de laboratorio de 10 l en atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y sus contenidos se sometieron a 130 °C durante un periodo de 0,5

horas y a una velocidad del agitador de 450 rpm al vacío al tiempo que se pasaban 50 ml de nitrógeno por minuto. Una mezcla de 8,5 g de óxido de propileno y 26,5 g de óxido de etileno se introdujeron después en el autoclave. De este modo se activó el catalizador DMC. La introducción de 106,6 g de glicerol (que contiene 75 ppm de ácido fosfórico) se añadió a la introducción continua del resto de la mezcla de epóxido, compuesta por 3.920,7 g de óxido de etileno y 1.258,9 g de óxido de propileno. La introducción de la mezcla de epóxido se llevó a cabo en un tiempo de 5,98 horas. La introducción de glicerol terminó antes de la introducción de la mezcla de epóxido, de modo que al final de la fase de introducción se habían introducido 1.300 g adicionales de la mezcla de epóxido sin introducción de glicerol. Tras un tiempo posreacción de 0,47 horas, la mezcla se calentó completamente a 130 °C al vacío durante 0,5 horas y, después, se enfrió hasta 80 °C y se añadieron 3,013 g de IRGANOX® 1076. El número de OH fue 36,6 mg de KOH / g y la viscosidad a 25 °C fue de 1.542 mPas. La proporción entre óxido de etileno y óxido de propileno en el producto final fue de 75,6/24,4.

Ejemplo 4: (de acuerdo con la invención): Polioli A1-4c

750,1 g de Polioli A1-4b y 0,162 g de catalizador DMC se introdujeron en un autoclave de laboratorio de 10 l en atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y sus contenidos se sometieron a 130 °C durante un periodo de 0,5 horas y a una velocidad del agitador de 450 rpm al vacío al tiempo que se pasaban 50 ml de nitrógeno por minuto. Una mezcla de 8,5 g de óxido de propileno y 26,5 g de óxido de etileno se introdujeron después en el autoclave. De este modo se activó el catalizador DMC. La introducción de 107,0 g de glicerol (que contiene 75 ppm de ácido fosfórico) se añadió a la introducción continua del resto de la mezcla de epóxido, compuesta por 3.936,4 de óxido de etileno y 1.265,6 g de óxido de propileno. La introducción de la mezcla de epóxido se llevó a cabo en un tiempo de 6,03 horas. La introducción de glicerol terminó antes de la introducción de la mezcla de epóxido, de modo que al final de la fase de introducción se habían introducido 1.300 g adicionales de la mezcla de epóxido sin introducción de glicerol. Tras un tiempo posreacción de 0,33 horas, la mezcla se calentó completamente a 130 °C al vacío durante 0,5 horas y, después, se enfrió hasta 80 °C y se añadieron 3,029 g de IRGANOX® 1076. El número de OH fue 36,6 mg de KOH / g y la viscosidad a 25 °C fue de 1.541 mPas. La proporción entre óxido de etileno y óxido de propileno en el producto final fue de 75,7/24,3.

Ejemplo 5: (comparación): Polioli A1-2a

750,0 g de Polioli A1-4b (del Ejemplo 3) y 0,163 g de catalizador DMC se introdujeron en un autoclave de laboratorio de 10 l en atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y sus contenidos se sometieron a 130 °C durante un periodo de 0,5 horas y a una velocidad del agitador de 450 rpm al vacío al tiempo que se pasaban 50 ml de nitrógeno por minuto. Una mezcla de 10,5 g de óxido de propileno y 24,5 g de óxido de etileno se introdujeron después en el autoclave. De este modo se activó el catalizador DMC. La introducción de 106,4 g de glicerol (que contiene 75 ppm de ácido fosfórico) se añadió a la introducción continua del resto de la mezcla de epóxido, compuesta por 3.632,6 g de óxido de etileno y 1.556,8 g de óxido de propileno. La introducción de la mezcla de epóxido se llevó a cabo en un tiempo de 6,05 horas. La introducción de glicerol terminó antes de la introducción de la mezcla de epóxido, de modo que al final de la fase de introducción se habían introducido 1.300 g adicionales de la mezcla de epóxido sin introducción de glicerol. Tras un tiempo posreacción de 0,5 horas, la mezcla se calentó completamente a 130 °C al vacío durante 0,5 horas y, después, se enfrió hasta 80 °C y se añadieron 3,014 g de IRGANOX® 1076. El número de OH fue 36,5 mg de KOH / g y la viscosidad a 25 °C fue de 1.463 mPas. La proporción entre óxido de etileno y óxido de propileno en el producto final fue de 70,7/29,3.

Ejemplo 6: (comparación): Polioli A1-42

751,0 g de Polioli del Ejemplo 5 y 0,163 g de catalizador DMC se introdujeron en un autoclave de laboratorio de 10 l en atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y sus contenidos se sometieron a 130 °C durante un periodo de tiempo de 0,5 horas y a una velocidad del agitador de 450 rpm al vacío al tiempo que se pasaban 50 ml de nitrógeno por minuto. Una mezcla de 10,5 g de óxido de propileno y 24,5 g de óxido de etileno se introdujeron después en el autoclave. De este modo se activó el catalizador DMC. La introducción de 106,4 g de glicerol (que contiene 75 ppm de ácido fosfórico) se añadió a la introducción continua del resto de la mezcla de epóxido, compuesta por 3.594,0 de óxido de etileno y 1.540,3 g de óxido de propileno. La introducción de la mezcla de epóxido se llevó a cabo en un tiempo de 6,07 horas. La introducción de glicerol terminó antes de la introducción de la mezcla de epóxido, de modo que al final de la fase de introducción se habían introducido 1.300 g adicionales de la mezcla de epóxido sin introducción de glicerol. Tras un tiempo posreacción de 0,5 horas, la mezcla se calentó completamente a 130 °C al vacío durante 0,5 horas y, después, se enfrió hasta 80 °C y se añadieron 3,037 g de IRGANOX® 1076. El número de OH fue 36,7 mg de KOH / g y la viscosidad a 25 °C fue de 1.446 mPas. La proporción entre óxido de etileno y óxido de propileno en el producto final fue de 70,1/29,9.

(Ejemplos 7-14: (de acuerdo con la invención): Preparación de los polioli de poliéter mediante el proceso continuo

Los polioli de poliéter con un número calculado de OH = 37 mg de KOH/g y un contenido en óxido de etileno de al menos el 73 % en peso se prepararon mediante catálisis DMC (30 ppm, en base a la masa de producto final) en un reactor de acuerdo de calidad alta de 2 litros y operación continua con un reactor de tubo espiral de 1 litro posterior. Las siguientes composiciones de producto y parámetros del proceso se escogieron en este contexto:

- Iniciador: glicerol (f(OH) = 3,0) o mezcla de glicerol/propilenglicol (proporción en peso 85 / 15, fn(OH) = 2.82)
 - El catalizador DMC se dispersa en el glicerol, propilenglicol, poliéter o mezclas de estos componentes y se alimentan de forma continua en el reactor con los epóxidos. La suspensión del catalizador se puede agitar de forma continua en el vaso de alimentación o la línea de alimentación de la suspensión del catalizador se puede recircular para minimizar la sedimentación del catalizador.
- 5
- Epóxidos: Mezcla de EO/PO en la proporción en peso 75 / 25 o 77,5 / 22,5
 - Tiempo de residencia (TR): 2 horas o 3 horas
 - Temperatura de reacción: 130 °C o 155 °C

10 Los compuestos iniciadores o una mezcla de dos o más compuestos iniciadores se denominan el iniciador. En cada caso, la funcionalidad calculada, basada en el número de grupos hidroxilo del compuesto iniciador, se indica como f(OH). En el caso de una mezcla de compuestos iniciadores, se indica la funcionalidad promedio en número calculada fn(OH), basada en el número de grupos hidroxilo de los compuestos iniciadores presentes en la mezcla.

Todos los polioles de poliéter preparados mediante el proceso continuo se caracterizaron por la determinación del número OH, la viscosidad y la polidispersidad PD (distribución del peso molecular Mw/Mn)

15 Las composiciones de producto, los parámetros del proceso y los datos analíticos se indican en la Tabla 1.

Tabla 1:

Ejemplo	f(OH) o fn(OH)	EO/PO (proporción en peso)	Temp. [°C]	TR [h]	Número de OH [mg de KOH/g]	Viscosidad (25 °C) [mPas]	PD [Mw/Mn]
7	2,82	75/25	130	2	37,1	1508	1,68
8	2,82	75/25	130	3	36,9	1544	1,64
9	2,82	75/25	155	2	36,1	1619	1,46
10	2,82	77,5/22,5	130	2	37,2	1515	1,55
11	2,82	77,5/22,5	155	2	36,4	1690	1,54
12	3,0	75/25	130	2	37,5	1559	1,48
13	3,0	75/25	155	2	37,9	1790	1,78
14	3,0	77,5/22,5	130	2	36,7	1593	1,74

TR: Tiempo de residencia
PD: polidispersidad

Ejemplos 15-18: Producción de las espumas de poliuretano flexibles

20 Los componentes de partida se procesaron en un proceso de espumación por bloques de una etapa, en condiciones de procesamiento convencionales, para producir espumas de poliuretano. La Tabla 2 indica el índice de isocianato. (La cantidad de componente B usado en relación con el componente A se determina a partir de este índice). El índice de isocianato indica la proporción en porcentaje de la cantidad de isocianato realmente usado en la cantidad estequiométrica, es decir calculada, de grupos isocianato (NCO).

$$\text{Índice de isocianato} = \left[\frac{\text{cantidad de isocianato usado}}{\text{cantidad de isocianato calculada}} \right] \cdot 100(I)$$

25 La densidad aparente se determinó de acuerdo con DIN EN ISO 845.
La resistencia a la compresión (CLD 40 %) determinó de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98 a una deformación del 40 %, 4 ° ciclo.

La resistencia a la tracción y la elongación hasta rotura se determinaron de acuerdo con DIN EN ISO 1798.

30 El conjunto de compresión (CS 90 %) determinó de acuerdo con DIN EN ISO 1856-2000-98 a una deformación del 90 %.

Componente A1:

A1-1 Polioli del Ejemplo 1 (Comparativo)

A1-2b Polioli del Ejemplo 6 (Comparativo)

A1-3 Polioli de poliéter trifuncional (comparativo) con un número de OH de 37 mg de KOH/g. El polioli de poliéter

A1-3 se preparó mediante adición catalizada con KOH de óxidos de alquileo, mezclados mediante neutralización con ácido sulfúrico y eliminación de las sales formadas mediante filtración. El polioli A1-3 de poliéter se produjo a partir de glicerol como compuesto iniciador y se alargó con óxido de propileno y óxido de etileno en una proporción en peso de 27/73.

5 A1-4c Polioli del ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

A1-5 Polioli de poliéter con un número de OH de 48 mg de KOH / g. El Polioli de poliéter A1-5 se preparó mediante un procedimiento de adición de óxido de alquileo catalizado con DCM completamente continuo. El polioli de poliéter A1-5 se preparó a partir de una mezcla de glicerol y propilenglicol en la proporción en peso de 83,4/16,5 como compuestos iniciadores y después se alargó con una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno en una proporción en peso de 89,2/10,8.

10

Componente A2: Agua

Componente A3:

A3-1 Bis(dimetilamino)diéter (70 %) en dipropilenglicol (30 %) (Dabco® BL-11, Air Products, Hamburg, Alemania).

15 A3-2 Sal de estaño (II) de ácido 2-etilhexanoico (Addocat® SO, Rheinchemie, Mannheim, Alemania).

A3-3 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano (33 % en peso) en dipropilenglicol (67 % en peso) (Dabco® 33 LV, Air Products, Hamburg, Alemania).

A3-4 Estabilizante de espuma con base de poliéter-siloxano Tegostab® BF 2370 (Evonik Goldschmidt GmbH, Alemania).

20 Componente B:

Mezcla de 2,4- y 2,6-TDI en la proporción en peso 80: 20 y con un contenido en NCO del 48 % en peso.

Tabla 2: Espumas de poliuretano flexibles, recetas y propiedades (Ejemplos comparativos 15 - 17, Ejemplo 18)

		15*	16*	17*	18
A1-1		75	-	-	-
A1-2b		-	75	-	-
A1-3		-	-	75	-
A1-4c		-	-	-	75
A1-5		25	25	25	25
A2		4,5	4,5	4,5	4,5
A3-1		0,10	0,10	0,10	0,10
A3-2		0,05	0,05	0,05	0,05
A3-3		0,1	0,1	0,1	0,1
A3-4		1,2	1,2	1,2	1,2
B		47,7	47,7	47,7	47,7
Índice NCO		96	96	96	96
Observación		colapso	colapso	Estructura de celda fina	Estructura de celda fina
Densidad aparente	[kg/m³]	-	-	22,7	22,2
Resistencia a la tracción	[kPa]	-	-	86	80
Elongación a la rotura	[%]	-	-	326	298
Resistencia a la compresión	[kPa]	-	-	1,2	1,3
CS 90 %	[%]	-	-	46,7	12,5
* Ejemplo comparativo					

No se pudieron determinar propiedades físicas para los Ejemplos comparativos 15 y 16 por la inestabilidad que se produjo durante la producción de la espuma de poliuretano.

5 Los resultados indicados en la Tabla 2 muestran que solo la espuma producida de acuerdo con la presente invención descrita en el Ejemplo 18 tenía buenas propiedades de uso a largo plazo, que se puede ver por el conjunto de compresión baja.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un polioli de poliéter que es adecuado para la producción de espumas de poliuretano flexibles con un número de OH de 15 a 120 mg de KOH/g que comprende:

- 5 (a) Introducir en un reactor o un sistema de reactor una mezcla de catalizador DMC y un polioli de polioxialquileno,
 (b) medir de forma continua en el reactor o un sistema de reactor que contiene la mezcla introducida en (a)

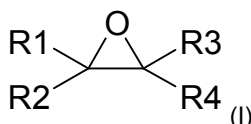
(i) al menos un compuesto iniciador de bajo peso molecular con una funcionalidad hidroxilo de 1,0 a 8,0 y un peso molecular promedio en número de 18 a 1,000 g/mol,

10 y
 (ii) una mezcla que comprende

(1) de 73 a 80 partes en peso de óxido de etileno por 100 partes en peso de (b)(ii)(1) más (b)(ii)(2),

y
 (2) de 27 a 20 partes en peso de al menos un óxido de alquileno sustituido por 100 partes en peso de (b)(ii)(1) más (b)(ii)(2),

15 siendo el óxido de alquileno sustituido un compuesto correspondiente a la Fórmula (I)



en la que

R1, R2, R3 y R4 de forma independiente entre sí representan hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₂ y/o un grupo fenilo, a condición de que:

20 (I) al menos uno de los radicales R1 a R4 no represente hidrógeno

y

(II) uno o más grupos de metileno en cualquier radical alquilo C₁-C₁₂ se puedan sustituir con un átomo de oxígeno o un átomo de azufre.

25 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las unidades de oxietileno y las unidades de oxialquileno presentes en el polioli de polioxialquileno introducido en (a) están presentes en cantidades de 73 a 80 partes en peso de unidades de oxietileno y de 20 a 27 partes en peso de unidades de oxialquileno.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polioli de polioxialquileno usado en (a) tiene cadenas de poliéter que tienen la misma proporción en peso de unidades de oxietileno y unidades de oxialquileno que la mezcla de óxido de etileno y óxido de alquileno sustituido introducida en el reactor en (b).

30 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileno sustituido se selecciona del grupo que consiste en óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileno sustituido es óxido de propileno.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una mezcla que comprende

35 (1) de 75 a 80 partes en peso de óxido de etileno por 100 partes en peso de (b)(ii)(1) más (b)(ii)(2),

y

(2) de 20 a 25 partes en peso de al menos un óxido de alquileno sustituido por 100 partes en peso de (b)(ii)(1) más (b)(ii)(2),

se usa en (b).

40 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que un compuesto iniciador de bajo peso molecular con una funcionalidad hidroxilo de 1,0 a 8,0, catalizador DMC y la mezcla que comprende (b) (ii) (1) y (b) (ii) (2) se introducen de forma continua en una cantidad medida y en el que la mezcla resultante de la etapa (b) se retira de forma continua del reactor o del sistema de reactor en uno o más puntos adecuados.

8. Un procedimiento de producción de una espuma de poliuretano flexible que comprende hacer reaccionar un poliisocianato con el polioli de poliéter de la reivindicación 1 o 7.

45 9. Una espuma de poliuretano flexible producida por el procedimiento de la reivindicación 8.