

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 000**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2012 PCT/EP2012/060102**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12163944**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2012 E 12729042 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2714770**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polieterpolioles**

30 Prioridad:

01.06.2011 EP 11168433

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

17.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOFMANN, JÖRG;
KLESCZEWSKI, BERT y
SCHNEIDER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 606 000 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 polieterpolioles

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliols a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o más óxidos de alquileno y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de cianuro bimetálico, teniendo los polietercarbonatopoliols un bloque mixto de al menos dos óxidos de alquileno al final de la cadena, y a espumas flexibles de poliuretano que pueden obtenerse a partir de los mismos.

La preparación de polietercarbonatopoliols mediante la reacción catalítica de óxidos (epóxidos) de alquileno y dióxido de carbono en presencia o ausencia de sustancias iniciadoras (iniciadores) con funcionalidad H se ha estudiado intensamente durante más de 40 años (por ejemplo Inoue y col., Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with *Organometallic Compounds*; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción, por ejemplo usando un compuesto iniciador con funcionalidad H, se muestra en forma de diagrama en el Esquema (I), en el que R es un radical orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, pudiendo comprender también cada uno de los mismos heteroátomos tales como O, S, Si, etc., y e y f son números enteros, y en el que debe entenderse que el producto mostrado en el presente documento en el Esquema (I) para el polietercarbonatopoliol solo significa que pueden encontrarse, en principio, bloques con la estructura indicada en el polietercarbonatopoliol obtenido, pero que la secuencia, el número y la longitud de los bloques y la funcionalidad OH del iniciador puede variar y no está limitada al polietercarbonatopoliol mostrado en el Esquema (I). Esta reacción (véase el Esquema (I)) es ecológicamente muy ventajosa debido a que representa la conversión de un gas de efecto invernadero como el CO₂ a un polímero. El carbonato cíclico mostrado en el Esquema (I) (por ejemplo, carbonato de propileno para R = CH₃) se forma como producto adicional (realmente un subproducto)



La activación en términos de la invención es una etapa en la que una fracción del compuesto óxido de alquileno, opcionalmente en presencia de CO₂, se añade a un catalizador DMC y la adición del compuesto óxido de alquileno se interrumpe después; se observa una evolución de calor, que puede ser causante de un punto caliente, debido a la reacción química exotérmica subsiguiente, y se observa una caída de la presión en el reactor debido a la conversión de óxido de alquileno y opcionalmente CO₂. La etapa de activación del procedimiento es el periodo de tiempo desde la adición de la fracción del compuesto óxido de alquileno al catalizador DMC, opcionalmente en presencia de CO₂, hasta el comienzo de la evolución de calor. En general, la etapa de activación puede venir precedida por una etapa de secado del catalizador DMC y opcionalmente el iniciador a temperatura elevada y/o presión reducida, no formando parte esta etapa de secado de la etapa de activación en términos de la presente invención.

La formación de copolímeros a partir de epóxidos (por ejemplo óxido de propileno) y dióxido de carbono se conoce desde hace mucho tiempo. Así, por ejemplo, el documento US 4500704 describe la polimerización de dióxido de carbono y óxido de propileno usando catalizadores DMC. En este caso, por ejemplo, con una sustancia iniciadora y 12,3 g (212 mmol) de óxido de propileno en un reactor con una presión de dióxido de carbono de 48.000 hPa, el 71 % del óxido de propileno se convirtió después de 48 horas a 35 °C. De los 150,5 mmol de óxido de propileno convertidos, 27 mmol (18 %) reaccionaron dando carbonato de propileno, un subproducto generalmente no deseado.

El documento WO-A 2008/058913 divulga un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliols que tienen un bloque de unidades de óxido de alquileno puro, especialmente un bloque de unidades de óxido de propileno puro, el final de la cadena. Sin embargo, el documento WO-A 2008/058913 no divulga polietercarbonatopoliols que tengan un bloque mixto de al menos dos óxidos de alquileno el final de la cadena.

El objetivo de la presente invención era proporcionar polietercarbonatopoliols que produjeran espumas flexibles de poliuretano con una resistencia a la compresión aumentada y una resistencia a la tracción aumentada. En la práctica, una espuma flexible de poliuretano de calidad mejorada de este modo tiene la ventaja técnica de que dichas espumas tienen una capacidad de soporte de carga mecánica aumentada.

Se ha hallado ahora, sorprendentemente, que espumas flexibles de poliuretano con una resistencia a la compresión aumentada y una resistencia a la tracción aumentada derivadas de polietercarbonatopoliols tienen un bloque mixto de al menos dos óxidos de alquileno al final de la cadena ("bloque mixto terminal"). Así, un objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliols que se caracteriza por

(i) en una primera etapa se prepara un polietercarbonatopoliol a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o más óxidos de alquileno y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador DMC, y

- (ii) en una segunda etapa la cadena del polietercarbonatopoliol se extiende con una mezcla de al menos dos óxidos de alquileno diferentes en presencia de al menos un catalizador DMC,

y porque la mezcla de al menos dos óxidos de alquileno diferentes usada en la segunda etapa (ii) es una mezcla que comprende óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) en una relación molar PO/EO de 15/85 a 60/40.

- 5 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de espumas flexibles de poliuretano en el que el material de partida usado es un componente polioliol (componente A) que comprende un polietercarbonatopoliol que puede obtenerse mediante un procedimiento que se caracteriza porque

- 10 (i) en una primera etapa se prepara un polietercarbonatopoliol a partir de uno o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o más óxidos de alquileno y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador DMC, y

- (ii) en una segunda etapa la cadena del polietercarbonatopoliol se extiende con una mezcla de al menos dos óxidos de alquileno diferentes en presencia de al menos un catalizador DMC,

y porque la mezcla de al menos dos óxidos de alquileno diferentes usada en la segunda etapa (ii) es una mezcla que comprende óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) en una relación molar PO/EO de 15/85 a 60/40.

- 15 Las espumas de poliuretano flexibles según la invención tienen preferentemente una densidad aparente según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ a $\leq 150 \text{ kg/m}^3$, preferentemente de $\geq 20 \text{ kg/m}^3$ a $\leq 70 \text{ kg/m}^3$, y una resistencia a la compresión según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de $\geq 0,5 \text{ kPa}$ a $\leq 20 \text{ kPa}$ (al 40 % de deformación después del 4º ciclo).

Etapa (i).

- 20 La preparación del polietercarbonatopoliol según la etapa (i) se lleva a cabo preferentemente añadiendo uno o más óxidos de alquileno y dióxido de carbono, en presencia de al menos un catalizador DMC, a una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H ("copolimerización").

Por ejemplo, el procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliol según la etapa (i) se caracteriza porque

- 25 (α) se toma la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y opcionalmente se elimina el agua y/u otros compuestos muy volátiles aumentando la temperatura y/o reduciendo la presión ("secado"), añadiéndose el catalizador DMC a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes o después del secado,

- 30 (β) para la activación, se añade una fracción (basada en la cantidad total de óxidos de alquileno usada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileno a la mezcla resultante de la etapa (α), siendo posible opcionalmente que esta adición de una fracción de óxido de alquileno tenga lugar en presencia de CO₂, el punto caliente que tiene lugar debido a la reacción química exotérmica y/o caída de la presión subsiguiente en el reactor se deja disminuir, y siendo posible también llevar a cabo la etapa de activación (β) varias veces, y

- 35 (γ) se añaden uno o más óxidos de alquileno y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa (β), siendo posible que los óxidos de alquileno usados en la etapa (γ) sean idénticos o diferentes a los óxidos de alquileno usados en la etapa (β).

40 En general, pueden usarse óxidos (epóxidos) de alquileno que tengan 2-24 átomos de carbono para el procedimiento según la invención. Ejemplos de óxidos de alquileno que tienen de 2-24 átomos de carbono son uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono- o poli-epoxidadas tales como mono-, di- y tri-glicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epoclorohidrina, glicidol y derivados de glicidol tales como metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo y alquiloxisilanos epóxido-funcionales tales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Los óxidos de alquileno usados en la etapa (i) son preferentemente óxido de etileno y/u óxido de propileno, especialmente óxido de propileno.

Sustancias iniciadoras con funcionalidad H adecuadas que pueden usarse son compuestos con átomos de H que son activos para alcoxilación. Ejemplos de grupos con átomos de H que son activos para alcoxilación son -OH, -NH₂

(aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H; -OH y -NH₂ son preferentes y -OH es particularmente preferente. Ejemplos de sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas son uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende alcoholes mono- o polihidroxílicos, aminas polibásicas, tioles polihidroxílicos, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxieésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo, las denominadas Jeffamine[®] de Huntsman, tales como D-230, D-400, D-2000, T-403, T3000, T-5000 o productos correspondientes de BASF, tales como polieteramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF[®] de BASF, tales como PolyTHF[®] 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuranaminas (producto de BASF politetrahidrofuranamina 1700), polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, mono- o di-glicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos de ácidos grasos químicamente modificados y ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácidos grasos que comprenden en promedio al menos 2 grupos OH por molécula. Ejemplos de ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácidos grasos que comprenden en promedio al menos 2 grupos OH por molécula son productos comerciales tales como Lupranol Balance[®] (BASF AG), diversos tipos de Merginol[®] (Hobum Oleochemicals GmbH), diversos tipos de Sovermol[®] (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y diversos tipos de Soyol[®] (USSC Co.).

Compuestos iniciadores monofuncionales que pueden usarse son alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Se pueden usar los siguientes alcoholes monofuncionales: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-butin-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenil, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Son adecuadas las aminas monofuncionales siguientes: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfolina. Se pueden usar los siguientes tioles monofuncionales: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Pueden mencionarse los ácidos carboxílicos monofuncionales siguientes: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Ejemplos de alcoholes polihidroxílicos adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son alcoholes dihidroxílicos (por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol (por ejemplo 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos (por ejemplo, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles); alcoholes trihidroxílicos (por ejemplo, trimetilolpropano, glicerina, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxílicos (por ejemplo, pentaeritritol); polialcoholes (por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxi-funcionalizados, especialmente aceite de ricino), así como todos los productos modificados de los alcoholes mencionados anteriormente que comprenden cantidades diferentes de ϵ -caprolactona.

Sustancias iniciadoras con funcionalidad H también pueden seleccionarse entre la clase de sustancias que comprende los polieterpolioles, especialmente los que tienen un peso molecular M_n que varía de 100 a 4000 g/mol. Los politerpoliles preferentes son los compuestos por unidades repetidas de óxido de etileno y óxido de propileno, preferentemente con una proporción del 35 al 100 % de unidades de óxido de propileno y de modo particularmente preferente con una proporción del 50 al 100 % de unidades de óxido de propileno. A este respecto, pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros de gradiente o copolímeros alternos o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Ejemplos de polieterpolioles adecuados compuestos por unidades repetidas de óxido de propileno y/u óxido de etileno son el Desmophen[®], Acclaim[®], Arcol[®], Baycoll[®], Bayfill[®], Bayflex[®], Baygal[®], PET[®] y Polieter[®] polioles de Bayer MaterialScience AG (por ejemplo Desmophen[®] 3600Z, Desmophen[®] 1900U, Acclaim[®] Polyol 2200, Acclaim[®] Polyol 4000I, Arcol[®] Polyol 1004, Arcol[®] Polyol 1010, Arcol[®] Polyol 1030, Arcol[®] Polyol 1070, Baycoll[®] BD 1110, Bayfill[®] VPPU 0789, Baygal[®] K55, PET[®] 1004, Polyether[®] S180). Ejemplos de otros óxidos de homopolietileno adecuados son las marcas comerciales Pluriol[®] E de BASF SE, ejemplos de óxidos de homopolipropileno adecuados son las marcas comerciales Pluriol[®] P de BASF SE y ejemplos de copolímeros mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno adecuados son las marcas comerciales Pluronic[®] PE o Pluriol[®] RPE de BASF SE.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también pueden seleccionarse de la clase de sustancias que comprende los poliesterpolioles, especialmente los que tienen un peso molecular M_n que varía de 200 a 4.500 g/mol. Los poliesterpolioles usados son poliésteres al menos difuncionales y preferentemente consisten en unidades alternas de ácido y alcohol. Ejemplos de componentes ácido usados son ácido succínico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido adípico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico o mezclas de dichos ácidos y/o anhídridos. Ejemplos de componentes alcohol usados son etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o mezclas de dichos alcoholes. Si se usan poliésteres dihidroxílicos o polihidroxílicos como el componente alcohol, se obtienen poliestereterpolioles que también pueden usarse como sustancias iniciadoras para preparar los polietercarbonatopolioles. Es preferente usar polieterpolioles de M_n = 150 a 2000 g/mol para preparar los poliestereterpolioles.

Otras sustancias iniciadoras con funcionalidad H que pueden usarse son policarbonatopoliolios (por ejemplo policarbonatodiolios), especialmente aquellos con un peso molecular M_n que varía de 150 a 4500 g/mol, preferentemente de 500 a 2500 g/mol, que se preparan, por ejemplo, haciendo reaccionar fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo con alcoholes, poliesterpolioliolios o polieterpolioliolios di- y/o polifuncionales. Se pueden encontrar ejemplos de policarbonatopolioliolios, por ejemplo, en el documento EP-A 1359177. Ejemplos de policarbonatodiolios que pueden usarse son diversos tipos de Desmophen[®] C de Bayer MaterialScience AG, tales como Desmophen[®] C 1100 o Desmophen[®] C 2200.

En otra realización de la invención, pueden usarse como sustancias iniciadoras con funcionalidad H polietercarbonatopolioliolios. Se usan en particular los polietercarbonatopolioliolios que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención descrito en el presente documento, después de la etapa (i), la etapa (ii) o la etapa (iii). Estos polietercarbonatopolioliolios usados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se preparan previamente para este fin en una etapa de reacción aparte.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H tienen generalmente una funcionalidad (es decir, número de átomos de H por molécula que son activos para la polimerización) de 1 a 8, preferentemente de 2 o 3. Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se usan bien individualmente o bien como una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son alcoholes de fórmula general (II)



en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de alcoholes según la fórmula (II) son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Otras sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol y productos de reacción de los alcoholes de fórmula (II) con ϵ -caprolactona, por ejemplo, productos de reacción de trimetilolpropano con ϵ -caprolactona, productos de reacción de glicerina con ϵ -caprolactona y productos de reacción de pentaeritritol con ϵ -caprolactona. Otras sustancias iniciadoras con funcionalidad H que se usan preferentemente son agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y polieterpolioliolios compuestos por unidades repetidas de poli(óxido de alquilenos).

De modo particularmente preferente, las sustancias iniciadoras con funcionalidad H son uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y polieterpolioliolios di- y tri-funcionales, estando compuesto el polieterpolioliol por una sustancia iniciadora di- o tri-H-funcional y óxido de propileno o por una sustancia iniciadora di- o tri-H-funcional, óxido de propileno y óxido de etileno. Los polieterpolioliolios tienen preferentemente un peso molecular M_n que varía de 62 a 4.500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3, especialmente un peso molecular M_n que varía de 62 a 3.000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

La preparación de polietercarbonatopolioliolios se realiza mediante la adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquilenos a sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En términos de la invención, se entiende que "H-funcional" significa el número de átomos de H por molécula de compuesto iniciador que son activas para la alcoxilación.

Los catalizadores DMC para usar en la homopolimerización de epóxidos son conocidos, en principio, del estado de la técnica (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). Los catalizadores DMC descritos, por ejemplo, en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649 tienen una actividad muy elevada en la homopolimerización de epóxidos y permiten la preparación de polieterpolioliolios con concentraciones muy bajas de catalizador (25 ppm o inferiores), de modo que generalmente ya no es necesario separar el catalizador del producto terminado. Ejemplos típicos son los catalizadores DMC muy activos descritos en el documento EP-A 700 949, que, además de un compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando complejante orgánico (por ejemplo, terc-butanol), también comprende un poliéter con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol.

Los catalizadores DMC se obtienen mediante un procedimiento en el que

- (a) en la primera etapa, una solución acuosa de una sal metálica se hace reaccionar con una solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o más ligandos complejantes orgánicos, por ejemplo un éter o un alcohol,
- (b) en la segunda etapa, el sólido se separa de la suspensión obtenida en (i) mediante técnicas conocidas (tales como centrifugación o filtración),
- (c) opcionalmente, en una tercera etapa, el sólido aislado se lava con una solución acuosa de un ligando complejante orgánico (por ejemplo, mediante resuspensión y después reislamiento por filtración o centrifugación), y

(d) después, el sólido obtenido se seca, opcionalmente después de pulverización, a temperaturas generalmente de 20 – 120 °C y a presiones generalmente de 0,1 hPa a presión normal (1.013 hPa),

añadiéndose en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico (segunda etapa) uno o más ligandos complejantes orgánicos, preferentemente en exceso (basado en el compuesto de cianuro bimetálico) y opcionalmente otros componentes complejantes.

Los compuestos de cianuro bimetálico comprendidos en los catalizadores DMC son los productos de reacción de sales metálicas hidrosolubles y sales de cianuro metálicas hidrosolubles.

Por ejemplo, se mezcla una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso, basado en la sal de cianuro metálico, por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y se añade después dimetoxietano (glima) o terc-butanol (preferentemente en exceso, basado en la hexacianocobaltato de cinc) a la suspensión formada.

Las sales metálicas adecuadas para preparar los compuestos de cianuro bimetálico tienen, preferentemente, en general, la fórmula (III):



en la que

M se selecciona de los cationes metálicos Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} , siendo M preferentemente Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ;

X son uno o más (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo que comprende haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilado, oxalato y nitrato;

n es 1 cuando X = sulfato, carbonato u oxalato; y

n es 2 cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o sales metálicas adecuadas que tienen la fórmula general (IV):



en la que

M se selecciona de los cationes metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{3+} y Cr^{3+} ;

X son uno o más (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo que comprende haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilado, oxalato y nitrato;

r es 2 cuando X = sulfato, carbonato u oxalato; y

r es 1 cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o sales metálicas adecuadas que tienen la fórmula general (V):



en la que

M se selecciona de los cationes metálicos Mo^{4+} , V^{4+} y W^{4+} ;

X son uno o más (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo que comprende haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilado, oxalato y nitrato;

s es 2 cuando X = sulfato, carbonato u oxalato; y

s es 4 cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o sales metálicas adecuadas que tienen la fórmula general (VI):



en la que

M se selecciona de los cationes metálicos Mo^{6+} y W^{6+} ;

X son uno o más (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo que comprende haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilado, oxalato y nitrato;

5 t es 3 cuando X = sulfato, carbonato u oxalato; y

t es 6 cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato.

Ejemplos de sales metálicas adecuadas son cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). También es posible usar mezclas de diferentes sales metálicas.

10 Sales de cianuro metálico adecuadas para preparar los compuestos de cianuro bimetálico tienen preferentemente la fórmula general (VII):



en la que

15 M' se selecciona de uno o más cationes metálicos del grupo que comprende Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) y V(V), siendo M' preferentemente uno o más cationes metálicos del grupo que comprende Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II);

Y se selecciona de uno o más cationes metálicos del grupo que comprende metales alcalinos (es decir, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) y metales alcalinotérreos (es decir, Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+});

20 A se selecciona de uno o más aniones del grupo que comprende haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilado, oxalato y nitrato;

a, b y c son números enteros, eligiéndose los valores de a, b y c de modo que la sal de cianuro metálico sea electrónicamente neutra; a es preferentemente 1, 2, 3 o 4; b es preferentemente 4, 5 o 6; c preferentemente tiene el valor 0.

25 Ejemplos de sales de cianuro metálico adecuadas son hexacianocobaltato(III) de sodio, hexacianocobaltato(III) de potasio, hexacianoferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio y hexacianocobaltato(III) de litio.

Compuestos de cianuro bimetálico preferentes comprendidos en los catalizadores DMC son compuestos de fórmula general (VIII):



en la que

M es tal como se define en las fórmulas (III) a (VI);

M' es tal como se define en la fórmula (VII); y

35 x, x', y y z son números enteros y se eligen de modo que el compuesto de cianuro bimetálico sea electrónicamente neutra.

Preferentemente:

x = 3, x' = 1, y = 6 y z = 2;

M = Zn(II), Fe(II), Co(II) o Ni(II); y

M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) o Ir(III).

40 Ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados a) son hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoiridato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc y hexacianocobaltato(III) de cobalto(II). Otros ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados pueden encontrarse, por ejemplo, en el documento US 5 158 922 (columna 8, líneas 29 – 66). Es particularmente preferente el uso de hexacianocobaltato(III) de cinc.

45 Los ligandos complejantes orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores DMC se divulgan, por ejemplo, en los documentos US 5 158 922 (véase especialmente la columna 6, líneas 9 a 65), US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086). Por

ejemplo, se usan compuestos orgánicos hidrosolubles con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con compuestos de cianuro bimetálico como ligandos complejantes orgánicos. Los ligandos complejantes orgánicos preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Los ligandos complejantes orgánicos particularmente preferentes son éteres alifáticos (tales como dimetoxietano), alcoholes alifáticos hidrosolubles (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol) y compuestos que comprenden tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos y grupos hidroxilo alifáticos (por ejemplo etilenglicol-mono-terc-butiléter, dietilenglicol-mono-terc-butiléter, tripropilenglicol-monometiléter y 3-metil-3-oxetanometanol). Los ligandos complejantes orgánicos muy particularmente preferentes se seleccionan de uno o más compuestos del grupo que comprende dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butiléter y 3-metil-3-oxetanometanol.

Opcionalmente, se usan uno o más componentes complejantes de las clases de compuestos siguientes en la preparación de los catalizadores DMC: poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicol-sorbitán, polialquilenglicol-glicidiléteres, poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetiléter, poliviniléter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o glicidiléteres, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polihidroxílicos, ácidos gálico o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturado o compuestos tensioactivos iónicos.

Preferentemente, en la primera etapa de la preparación de los catalizadores DMC, la solución acuosa de la sal metálica (por ejemplo, cloruro de cinc), usada en exceso estequiométrico (al menos el 50 % en moles, basado en la sal de cianuro metálico, es decir, una relación molar de la sal metálica con respecto a la sal de cianuro metálico de al menos 2,25 a 1,00) se hace reaccionar con la solución acuosa de la sal de cianuro metálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) en presencia de un ligando complejante orgánico (por ejemplo, terc-butanol) para formar una suspensión que comprende el compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica en exceso y el ligando complejante orgánico.

El ligando complejante orgánico puede estar presente en la solución acuosa de la sal metálica y/o la solución acuosa de la sal de cianuro metálico, o se añade inmediatamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico. Se ha encontrado que es ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y la sal de cianuro metálico y el ligando complejante orgánico con agitación vigorosa. Opcionalmente, la suspensión formada en la primera etapa se trata después con otro componente complejante, usándose preferentemente este último en una mezcla con agua y ligando complejante orgánico. Un procedimiento preferente para llevar a cabo la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) implica el uso de una boquilla de mezclado, de modo particularmente preferente un dispensador tal como se describe en el documento WO-A 01/39883.

En la segunda etapa, el aislamiento del sólido (es decir, el precursor del catalizador según la invención) de la suspensión se realiza mediante técnicas conocidas tales como centrifugación o filtración.

En una realización preferente, el sólido aislado se lava después, en una tercera etapa, con una solución acuosa del ligando complejante orgánico (por ejemplo, mediante resuspensión y después reisolamiento por filtración o centrifugación). Esto posibilita, por ejemplo, la eliminación de subproductos hidrosolubles, tales como cloruro de potasio, del catalizador. Preferentemente, la cantidad de ligando complejante orgánico en la solución acuosa de lavado es de entre el 40 y el 80 % en peso, basado en la totalidad de la solución.

Opcionalmente, se añade otro componente complejante, preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 5 % en peso, basado en la totalidad de la solución, a la solución acuosa de lavado en la tercera etapa.

Además, es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Preferentemente, se lleva a cabo una primera etapa de lavado (c-1) con una solución acuosa del alcohol insaturado (por ejemplo, mediante resuspensión y después reisolamiento por filtración o centrifugación) para, por ejemplo, eliminar subproductos hidrosolubles, tales como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. De modo particularmente preferente, la cantidad de alcohol insaturado en la solución acuosa de lavado es de entre el 40 y el 80 % en peso, basado en la totalidad de la solución. En las otras etapas de lavado (c-2), bien se repite la primera etapa de lavado una o más veces, preferentemente de una a tres veces, o bien, preferentemente, se usa una solución no acuosa, por ejemplo una mezcla o solución de alcohol insaturado y otro componente complejante (preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 5 % en peso, basado en la cantidad total de solución de lavado de la etapa (c-2)), como solución de lavado y el sólido se lava con la misma una o más veces, preferentemente de una a tres veces.

El sólido aislado y opcionalmente lavado se seca después, opcionalmente después de pulverización, a temperaturas generalmente de 20 a 100 °C y a presiones generalmente de 0,1 hPa a presión normal (1.013 hPa),

Un procedimiento preferente para el aislamiento de los catalizadores DMC según la invención de la suspensión, por filtración, lavando la torta de filtro y secándola, se describe en el documento WO-A 01/80994.

Etapa (ii):

5 En la etapa (ii) de una realización preferente de la invención, se usa una mezcla de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) como la mezcla de al menos dos óxidos de alquileno diferentes, siendo la relación molar PO/EO usada en la etapa (ii) de 15/85 a 60/40, preferentemente de 15/85 a 40/60. Preferentemente, los polietercarbonatopoliolos resultantes de la etapa (ii), que comprenden un bloque mixto terminal de EO y PO, tienen una proporción de grupos OH primarios del 10 al 90 % en moles, de modo particularmente preferente del 20 al 50 % en moles.

10 La longitud media de los bloques mixtos de al menos dos óxidos de alquileno diferentes preparados en la etapa (ii) es preferentemente de 2,0 a 20,0 unidades de óxido de alquileno, de modo particularmente preferente de 2,5 a 10,0 unidades de óxido de alquileno, en base en cada caso a un grupo OH del polietercarbonatopoliol.

15 Preferentemente, los polietercarbonatopoliolos resultantes de la etapa (ii), que comprenden un bloque mixto de al menos dos óxidos de alquileno, tienen un índice de hidroxilo de 20 mg de KOH/g a 80 mg de KOH/g, de modo particularmente preferente de 25 mg de KOH/g a 60 mg de KOH/g.

Etapa (iii):

Opcionalmente, el procedimiento según la invención para la preparación de polietercarbonatopoliolos también puede comprender una tercera etapa, en la que

20 (iii) la cadena del polietercarbonatopoliol con bloque mixto terminal, resultante de la etapa (ii), se extiende con un óxido de alquileno, preferentemente con óxido de propileno u óxido de etileno, de modo particularmente preferente con óxido de propileno.

25 La longitud media de los bloques de óxido de alquileno puros preparados en la etapa (iii) es preferentemente de 2 a 30 unidades de óxido de alquileno, de modo particularmente preferente de 5 a 18 unidades de óxido de alquileno, en base en cada caso a un grupo OH del polietercarbonatopoliol. La reacción según la etapa (iii) puede llevarse a cabo, por ejemplo, en presencia de catalizadores DMC o si no en presencia de catalizadores ácidos (tales como BF₃) o catalizadores básicos (tales como KOH o CsOH). Preferentemente, la reacción según la etapa (iii) se lleva a cabo en presencia de un catalizador DMC.

Polietercarbonatopoliolos

30 Así, un objeto de la invención son, por lo tanto, polietercarbonatopoliolos que comprenden un bloque mixto terminal de al menos dos óxidos de alquileno, preferentemente un bloque mixto terminal de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO). Preferentemente, la relación molar PO/EO es de 15/85 a 60/40, preferentemente de 15/85 a 40/60. En una realización preferente de la invención, los polietercarbonatopoliolos que comprenden un bloque mixto terminal de EO y PO tienen una proporción de grupos OH primarios del 10 al 90 % en moles, de modo particularmente preferente del 20 al 50 % en moles. Preferentemente, la invención proporciona polietercarbonatopoliolos que comprenden un bloque mixto terminal de al menos dos óxidos de alquileno, caracterizados porque la longitud media del bloque mixto terminal de al menos dos óxidos de alquileno diferentes es de 2,0 a 20,0 unidades de óxido de alquileno, de modo particularmente preferente de 2,5 a 10,0 unidades de óxido de alquileno (en base en cada caso a un grupo OH del polietercarbonatopoliol). Los polietercarbonatopoliolos según la invención que comprenden un bloque mixto de al menos dos óxidos de alquileno tienen un índice de hidroxilo preferentemente de 20 mg de KOH/g a 80 mg de KOH/g, de modo particularmente preferente de 25 mg de KOH/g a 60 mg de KOH/g.

45 Opcionalmente, estos polietercarbonatopoliolos según la invención pueden comprender un bloque de óxido de alquileno puro al final de la cadena, consistiendo dicho bloque preferentemente en unidades de óxido de propileno o de óxido de etileno, de modo particularmente en unidades de óxido de propileno. La longitud media de dicho bloque de óxido de alquileno puro al final de la cadena es preferentemente de 2 a 30 unidades de óxido de alquileno, de modo particularmente preferente de 5 a 18 unidades de óxido de alquileno, en base en cada caso a un grupo OH del polietercarbonatopoliol.

Espumas flexibles de poliuretano

50 Preferentemente, la invención proporciona un procedimiento para la producción de espumas flexibles de poliuretano con una densidad aparente según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ to $\leq 150 \text{ kg/m}^3$, preferentemente de $\geq 20 \text{ kg/m}^3$ a $\leq 70 \text{ kg/m}^3$, y una resistencia a la compresión según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de $\geq 0,5 \text{ kPa}$ a $\leq 20 \text{ kPa}$ (al 40 % de deformación después del 4º ciclo) haciendo reaccionar

un componente A (formulación de polioli) que comprende

A1 100 a 10 partes en peso, preferentemente 100 a 50 partes en peso, de modo particularmente preferente

100 partes en peso (basado en la suma de las partes en peso de los componentes A1 y A2), de un polietercarbonatopoliol que tiene un bloque mixto de al menos dos óxidos de alquileo al final de la cadena, caracterizado porque el bloque mixto terminal comprende una mezcla de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) en una relación molar PO/EO de 15/85 a 60/40,

- 5 A2 0 a 90 partes en peso, preferentemente 0 a 50 partes en peso (basado en la suma de las partes en peso de componentes A1 y A2), de polieterpolioli convencional, estando el componente A de modo particularmente preferente exento de polieterpolioli convencional,
- A3 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente 2 a 5 partes en peso (basado en la suma de las partes en peso de los componentes A1 y A2) de agua y/o agentes de expansión físicos,
- 10 A4 0,05 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 4 partes en peso (basado en la suma de las partes en peso de los componentes A1 y A2) de coadyuvantes y aditivos tales como,
- a) catalizadores,
- b) aditivos tensioactivos y
- c) pigmentos o materiales ignífugos, y
- 15 A5 0 a 10 partes en peso, preferentemente 0 a 5 partes en peso (basado en la suma de las partes en peso de componentes A1 y A2), de compuestos que tengan átomos de hidrógeno reactivos con isocianato con un peso molecular de 62 - 399,

con un componente B que comprende poliisocianatos,

20 la preparación tiene lugar a un índice de 50 a 250, preferentemente de 70 a 130, de modo particularmente preferente de 75 a 115, y

estando graduadas todas las partes en peso de los componentes A1 a A5 en la presente solicitud de patente de modo que la suma de las partes en peso de los componentes A1+A2 en la composición sea 100.

Preferentemente, el polietercarbonatopoliol del componente A1 puede obtenerse mediante el procedimiento de preparación descrito anteriormente según la invención.

25 Componente A1

La preparación de componente A1 según las etapas (i) y (ii) y según la etapa opcional (iii) se ha ilustrado ya anteriormente con relación al procedimiento para la preparación de los polietercarbonatopoliolios.

Componente A2

30 Los componentes de partida del componente A2 son polieterpolioli convencionales. En términos de la invención, se entiende que polieterpolioli convencionales significan compuestos que son productos de adición de óxido de alquileo de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff, es decir polieterpolioli con un número de hidroxilo según la norma DIN 53240 de ≥ 15 mg de KOH/g a ≤ 80 mg de KOH/g, preferentemente de ≥ 20 mg de KOH/g a ≤ 60 mg de KOH/g.

35 Los compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff que se usan para los polieterpolioli convencionales tienen habitualmente funcionalidades de 2 a 6, preferentemente de 3, y los compuestos iniciadores son preferentemente hidroxilo-funcionales. Ejemplos de compuestos iniciadores hidroxilo-funcionales son propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno y productos de condensación de formaldehído y fenol, melamina o urea que comprenden grupos metilol. Es preferente el uso de

40 glicerina y/o trimetilolpropano como el compuesto iniciador.

Ejemplos de óxidos de alquileo adecuados son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferentemente, se añaden óxido de propileno y óxido de etileno a la mezcla de reacción individualmente, en forma de mezcla o sucesivamente. Si los óxidos de alquileo se dosifican de forma

45 sucesiva, los productos preparados comprenden cadenas de poliéter con estructuras de bloque. Los productos con bloques de óxido de etileno se caracterizan, por ejemplo, por concentraciones aumentadas de grupos terminales primarios, que imparten una reactividad de isocianato ventajosa a los sistemas.

Componente A3

50 Se usan como componente A3 agua y/o agentes de expansión físicos. Ejemplos de agentes de expansión físicos usados son dióxido de carbono y/o sustancias orgánicas muy volátiles.

Componente A4

Las sustancias usadas como componente A4 son coadyuvantes y aditivos tales como

- a) catalizadores (activadores),
- 5 b) aditivos tensioactivos tales como emulsionantes y estabilizantes de espuma, especialmente aquellos con emisiones bajas, por ejemplo productos de Tegostab® serie LF y
- c) aditivos tales como retardantes de reacción (por ejemplo sustancias que reaccionan con ácidos como ácido clorhídrico o haluros de ácidos orgánicos), reguladores celulares (por ejemplo parafinas, alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos), pigmentos, colorantes, materiales ignífugos (por ejemplo fosfato de tricresilo), estabilizantes frente al envejecimiento y agentes atmosféricos, plastificantes, sustancias fungistáticas y bacteriostáticas, cargas (por ejemplo sulfato de bario, tierra de diatomeas, creta negra o blanca) y agentes de desmoldeo.

Estos coadyuvantes y aditivos que se usan opcionalmente de forma concomitante se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 0 000 389, páginas 18 – 21. Otros ejemplos de coadyuvantes y aditivos que se usan opcionalmente de forma concomitante según la invención y detalles del modo de uso y del modo de acción de estos coadyuvantes y aditivos se describen en Kunststoff-Handbuch, volumen VII, editado por G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 3ª edición, 1993, por ejemplo en las páginas 104 – 127.

Los catalizadores preferentes son aminas terciarias alifáticas (por ejemplo, trimetilamina, tetrametilbutanodiamina), aminas terciarias cicloalifáticas (por ejemplo, 1,4-diaza(2,2,2)bicyclooctano), aminoéteres alifáticos (por ejemplo, dimetilaminoetiléter y N,N,N-trimetil-N-hidroxiethylbisaminoetiléter), aminoéteres cicloalifáticos (por ejemplo, N-etilmorfolina), amidinas alifáticas, amidinas cicloalifáticas, urea, derivados de urea (por ejemplo, aminoalquilureas; véase, por ejemplo, el documento EP-A 0 176 013, especialmente (3-dimetilaminopropilamina)urea) y catalizadores de estaño (por ejemplo, óxido de dibutylestaño, dilaurato de dibutylestaño, octanoato de estaño).

Son catalizadores particularmente preferentes

- α) urea, derivados de urea y/o
- 25 (β) aminas y aminoéteres que comprenden cada uno un grupo funcional que reacciona químicamente con el isocianato. El grupo funcional es preferentemente un grupo hidroxilo o un grupo amino primario o secundario. Estos catalizadores particularmente preferentes tienen la ventaja de mostrar un comportamiento de migración y de emisión muy reducido.

Pueden mencionarse como ejemplos de catalizadores particularmente preferentes los siguientes: (3-dimetilaminopropilamina)urea, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, N,N,N-trimetil-N-hidroxiethylbisaminoetiléter y 3-dimetilaminopropilamina.

Componente A5

Opcionalmente, los compuestos usados como componente A5 tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y un peso molecular de 32 a 399. Se entiende que significan compuestos que tienen grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que tienen grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como extensores de cadena o agentes reticulantes. Estos compuestos tienen, normalmente, de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4, átomos de hidrógeno reactivos con isocianato. Ejemplos de compuestos que pueden usarse como componente A5 son etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol y/o glicerina. Otros ejemplos de compuestos del componente A5 se describen en el documento EP-A 0 007 502, páginas 16 – 17.

Componente B

Los poliisocianatos adecuados son poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos tales como los descritos, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplos los de la fórmula (IX):



en la que

n = 2 – 4, preferentemente 2 – 3, y

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

Ejemplos son poliisocianatos tales como los descritos en el documento EP-A 0 007 502, páginas 7 – 8. Los poliisocianatos preferentes son normalmente los que están fácilmente disponibles en la industria, por ejemplo 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato y cualquier mezcla deseada de estos isómeros (“TDI”); polifenilpolimetilendiisocianatos tales como los preparados mediante condensación de anilina-formaldehído seguida por fosgenación (“MDI bruto”) y poliisocianatos que tienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret (“poliisocianatos modificados”), especialmente poliisocianatos modificados derivados de 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato o de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato. Preferentemente, el poliisocianato usado es al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilendiisocianato (“MDI polinuclear”). De modo particularmente preferente, el poliisocianato usado es una mezcla que comprende 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilendiisocianato.

Para producir las espumas flexibles de poliuretano, los reactantes se hacen reaccionar mediante el procedimiento de una etapa conocido de por sí, a menudo usando dispositivos mecánicos, por ejemplo los descritos en el documento EP-A 355 000. En Kunststoff-Handbuch, volumen VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1993, por ejemplo en las páginas 139 a 265, se describen detalles de dispositivos de procesamiento que también son adecuados para la invención.

Las espumas flexibles de poliuretano pueden producirse como moldeados de espuma o bloques de espuma. Por lo tanto, un objeto de la invención son procedimientos para la producción de espumas flexibles de poliuretano, las espumas flexibles de poliuretano producidas mediante estos procedimientos, los bloques de espuma flexible de poliuretano o moldeados de espuma flexible de poliuretano producidos mediante estos procedimientos, el uso de las espumas flexibles de poliuretano para la producción de moldeados y los mismos moldeados. Las espumas flexibles de poliuretano que pueden obtenerse según la invención tienen, por ejemplo, las aplicaciones siguientes: Tapicería de muebles, rellenos textiles, colchones, asientos de automóviles, reposacabezas, reposabrazos, esponjas y partes de componentes.

El índice indica la relación en porcentaje de la cantidad de isocianato realmente usada con respecto a la cantidad estequiométrica, es decir, la cantidad de grupos isocianato (NCO) calculada para la conversión del equivalente de OH.

$$\text{índice} = [(\text{cantidad de isocianato usada}) : (\text{cantidad calculada de isocianato})] \cdot 100 \text{ (X)}$$

Ejemplos

La presente invención se ilustra con mayor detalle con ayuda de los Ejemplos siguientes. A este respecto, los materiales y abreviaturas usadas tienen los significados y fuentes de suministro siguientes:

- A2-1: un polieterpoliol trifuncional con un índice OH de 48 mg de KOH/g, preparador mediante la alcoxilación catalizada por DMC de glicerina con una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno en proporciones de 89/11 y con aproximadamente el 8 % en moles de grupos OH primarios
- 35 A4-1: Tegostab® B 2370, una preparación de polisiloxanos organomodificados de Evonik Goldschmidt
- A4-2: Addocat® 108, un catalizador de amina de Rheinchemie
- A4-3: Addocat® SO, un catalizador de estaño de Rheinchemie
- TDI-1: una mezcla que comprende el 80 % en peso de 2,4-toluilendiisocianato y el 20 % en peso de 2,6-toluilendiisocianato, con un contenido de NCO del 48,3 % en peso
- 40 TDI-2: una mezcla que comprende el 65 % en peso de 2,4-toluilendiisocianato y el 35 % en peso de 2,6-toluilendiisocianato, con un contenido de NCO del 48,3 % en peso

Los análisis se realizaron tal como sigue:

Viscosidad dinámica: reómetro MCR 51 de Anton Paar, correspondiente a la norma DIN 53019

Índice de hidroxilo: según la norma DIN 53240

45 La densidad aparente se determinó según la norma DIN EN ISO 3386-1-98.

La resistencia a la compresión se determinó según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 (al 40 % de deformación después del 4º ciclo).

La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se determinaron según la norma DIN EN ISO 1798.

50 La proporción de CO₂ incorporada al polietercarbonatopoliol resultante se determinó mediante RMN de ¹H (Bruker, DPX 400, 400 MHz, programa de pulsos zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 exploraciones). Todas las muestras se

disolvieron en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en el análisis de RMN de ^1H (con respecto a TMS = 0 ppm) son las siguientes:

5 carbonato cíclico (formado como subproducto) con resonancia a 4,5 ppm; carbonato (resultante de dióxido de carbono incorporado al polietercarbonatopoliol) con resonancias a 5,1 a 4,8 ppm; PO sin reaccionar con resonancia a 2,4 ppm; polieterpolioliol (es decir, sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias a 1,2 a 1,0 ppm; 1,8-octanodiol (incorporado como molécula iniciadora (si está presente)) con resonancia a 1,6 a 1,52 ppm.

La proporción molar de carbonato incorporado al polímero en la mezcla de reacción se calcula como se indica más adelante según la fórmula (XI), usando las abreviaturas siguientes:

$F(4,5)$ = área de la resonancia a 4,5 ppm para el carbonato cíclico (corresponde a un átomo de H)

10 $F(5,1-4,8)$ = área de la resonancia a 5,1-4,8 ppm para polietercarbonatopolioliol y un átomo de H para carbonato cíclico

$F(2,4)$ = área de la resonancia a 2,4 ppm para PO libre sin reaccionar

$F(1,2-1,0)$ = área de la resonancia 1,2-1,0 ppm para polieterpolioliol

$F(1,6-1,52)$ = área de la resonancia a 1,6 a 1,52 ppm para 1,8-octanodiol (iniciador), si está presente

15 Considerando las intensidades relativas, la cantidad de carbonato unido al polímero ("carbonato lineal" CL) en la mezcla de reacción se convierte en % en moles según la fórmula (XI) siguiente:

$$\text{CL} = \frac{F(5,1-4,8) - F(4,5)}{F(5,1-4,8) + F(2,4) + 0,33 * F(1,2-1,0) + 0,25 * F(1,6-1,52)} * 100 \quad (\text{XI})$$

20

La proporción en peso (% en peso) de carbonato (CL') unido al polímero en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula (XII):

25

$$\text{CL}' = \frac{[F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102}{N} * 100\% \quad (\text{XII})$$

calculándose el valor de N ("denominador" N) según la fórmula (XIII):

30

$$N = [F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102 + F(4,5) * 102 + F(2,4) * 58 + 0,33 * F(1,2-1,0) * 58 + 0,25 * F(1,6-1,52) * 146 \quad (\text{XIII})$$

35 El factor 102 es el resultado de la suma de los pesos moleculares de CO_2 (peso molecular de 44 g/mol) y óxido de propileno (peso molecular de 58 g/mol), el factor 58 viene determinado por el peso molecular del óxido de propileno y el factor 146 viene determinado por el peso molecular del iniciador 1,8-octanodiol usado (si está presente).

La proporción en peso (% en peso) de carbonato cíclico (CC') en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula (XIV):

40

$$\text{CC}' = \frac{F(4,5) * 102}{N} * 100\% \quad (\text{XIV})$$

calculándose el valor de N según la fórmula (XIII).

45 Para calcular la composición a base del componente polimérico (que consiste en polieterpolioliol, sintetizado a partir de iniciador y óxido de propileno durante las etapas de activación que tienen lugar en condiciones exentas de CO_2 , y polietercarbonatopolioliol, sintetizado a partir de iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas

de activación que tienen lugar en presencia de CO₂ y durante la copolimerización) a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción, los constituyentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir, carbonato de propileno cíclico y cualquier óxido de propileno que no ha reaccionado presente) se eliminaron aritméticamente. La proporción en peso de unidades repetidas de carbonato en el polietercarbonatopoliol se convirtió en una proporción en peso de dióxido de carbono por medio del factor $F = 44/(44+58)$. Los datos del contenido de CO₂ se normalizan a la proporción de la molécula de polietercarbonatopoliol formada durante la copolimerización y, opcionalmente, las etapas de activación en presencia de CO₂ (es decir, la proporción de las moléculas de polietercarbonatopoliol resultantes del iniciador (1,8-octanodiol, si está presente) y de la reacción del iniciador con epóxido, añadido en condiciones exentas de CO₂, no se tuvieron aquí en cuenta).

10 Determinación de la proporción molar de grupos OH primarios: mediante RMN de ¹H (Bruker DPX 400, deuterocloroformo):

Para determinar el contenido de grupos OH primarios, las muestras de polietercarbonato, en primer lugar, se peracetilaron.

Se preparó para este fin la mezcla de peracetilación siguiente:

- 15 9,4 g de anhídrido acético p.a.
 1,6 g de ácido acético p.a.
 100 ml de piridina p.a.

20 Para la reacción de peracetilación se pesaron 10 g de policarbonatopoliol en un matraz Erlenmeyer de vidrio esmerilado de 300 ml. El volumen de la mezcla de peracetilación depende del índice OH del polietercarbonato que se va a peracetilar, estando redondeado el índice OH del polietercarbonatopoliol al dígito de las decenas más cercano (en base en cada caso a 10 g de polietercarbonatopoliol); después se añaden 10 ml de mezcla de peracetilación por cada 10 mg de KOH/g. En consecuencia, por ejemplo, se añaden 50 ml de mezcla de peracetilación a una muestra de 10 g de polietercarbonato de polioliol con un índice OH de 45,1 mg de KOH/g.

25 Después de la adición de perlas de ebullición de vidrio, el matraz Erlenmeyer de vidrio esmerilado se proveyó de un tubo de alimentación (aire condensado) y la muestra se sometió a ebullición durante 75 minutos con un reflujo suave. La mezcla de la muestra se transfirió después a un matraz de fondo redondo de 500 ml y los constituyentes volátiles (esencialmente piridina, ácido acético y el exceso de anhídrido acético) se eliminaron por destilación en un periodo de 30 min a 80 °C y 10 hPa (absolutos). El residuo de destilación se trató después con 3 x 100 ml de ciclohexano (se usó tolueno como alternativa en casos en los que el residuo de destilación no se disolvió en ciclohexano) y los constituyentes volátiles se eliminaron durante 15 min a 80 °C y 400 hPa (absolutos). Después, los constituyentes volátiles se eliminaron de la muestra durante una hora a 100 °C y 10 hPa (absolutos).

35 Para determinar las proporciones molares de grupos terminales primarios y secundarios en el polietercarbonatopoliol, la muestra preparada como anteriormente se disolvió en cloroformo deuterado y se analizó mediante RMN de ¹H (Bruker, DPX 400, 400 MHz, programa de pulsos zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 exploraciones). Las resonancias relevantes en el análisis de RMN de ¹H (con respecto a TMS = 0 ppm) son las siguientes:

señal de metilo de un grupo terminal OH secundario paracetilado: 2,04 ppm

señal de metilo de un grupo terminal OH primario paracetilado: 2,07 ppm

Después se procesa la proporción molar de grupos terminales OH primarios y secundarios como sigue:

40 proporción de grupos terminales OH secundarios (CH-OH) =

$$F(2,04) / (F(2,04) + F(2,07)) * 100\% \quad (XV)$$

proporción de grupos terminales OH primarios (CH-OH) =

$$F(2,04) / (F(2,04) + F(2,07)) * 100\% \quad (XVI)$$

En las fórmulas (XV) y (XVI), F representa el área de la resonancia a 2,04 ppm o 2,07 ppm.

45 I. Preparación de polietercarbonatopoliol A1-1 mediante copolimerización de PO y CO₂

Se dispusieron 140 mg de catalizador DMC (preparado según el Ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994) y 160 g de un poli(oxipropileno)polioliol trifuncional anhídrido con un índice OH de 235 mg de KOH/g como sustancias iniciadoras con funcionalidad H en un reactor presurizado de 1 litro equipado con un dispositivo de dosificación de gas. El reactor se calentó a 130 °C y se inertizó mediante la aplicación repetida de nitrógeno a aproximadamente 500 kPa y subsiguiente se relajó la presión a aproximadamente 100 kPa. Este procedimiento se llevó a cabo 3 veces. Se

dosificaron rápidamente 25 g de óxido de propileno (PO) al reactor a 130 °C y en ausencia de CO₂. El comienzo de la reacción se señaló mediante un punto caliente y mediante una caída de presión a aproximadamente el valor inicial (aproximadamente 100 kPa). Después de la primera caída de presión se dosificaron rápidamente 20 g de PO y después 19 g de PO, causando cada vez un punto caliente y caída de presión adicionales. Después de haber aplicado 5000 kPa de CO₂ al reactor, se dosificaron rápidamente 50 g de PO, causando un punto caliente después de un tiempo de espera adicional. La presión del dióxido de carbono (CO₂) empezó a caer al mismo tiempo. La presión se reguló añadiendo CO₂ cuando la presión cayó por debajo del valor de referencia. Solo después se bombeó el óxido de propileno restante (387 g) en continuo al reactor a aproximadamente 1,8 g/min; después de 10 minutos la temperatura se redujo a 105 °C en etapas de 5 °C cada cinco minutos. Cuando se completó la adición de PO se completó, se continuó con la agitación (1500 rpm) durante 60 minutos adicionales a 105 °C y la presión indicada anteriormente. Finalmente, se separaron los constituyentes muy volátiles del producto mediante evaporación en película.

Análisis del polietercarbonatopoliol A1-1 resultante:

Índice de hidroxilo: 54,9 mg de KOH/g

15 Viscosidad dinámica: 4115 mPas (25 °C)

Contenido de CO₂ incorporado: 12,8 % en peso

II. Preparación de polietercarbonatopoliolos con bloque de óxido de alquileo terminal

Preparación de polietercarbonatopoliol A1-2 (PO/EO = 100/0 [mol/mol]) (comparación)

20 Se dispusieron 403 g de policarbonatopoliol A1-1 en un autoclave de laboratorio de 2 l en atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 130 °C y después se sometieron a destilación por arrastre de vapor a esta temperatura durante 30 minutos a una presión de 10 kPa (absolutos). Después se dosificaron 68,8 g (1,184 mol) de PO al reactor a 130 °C durante un periodo de 5 minutos, con agitación. Después de un tiempo de posreacción de 90 minutos, se eliminaron los constituyentes muy volátiles calentando a 90 °C durante 30 minutos al vacío y la mezcla de reacción se enfrió después a temperatura ambiente.

25 Análisis del polietercarbonatopoliol A1-2 resultante:

Índice de hidroxilo: 47,3 mg de KOH/g

Viscosidad dinámica: 3130 mPas (25 °C)

Contenido de grupos OH primarios: 8 % en moles

Preparación de polietercarbonatopoliol A1-3 (PO/EO = 70/30 [mol/mol]) (comparación)

30 Se dispusieron 385 g de policarbonatopoliol A1-1 en un autoclave de laboratorio de 2 l en atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 130 °C y después se sometieron a destilación por arrastre de vapor a esta temperatura durante 30 minutos a una presión de 10 kPa (absolutos). Después se dosificó una mezcla de 46,1 g (0,793 mol) de PO y 15,0 g (0,340 mol) de EO al reactor a 130 °C durante un periodo de 5 minutos, con agitación. Después de un tiempo de postreacción de 90 minutos, se eliminaron los constituyentes muy volátiles calentando a 90 °C durante 30 minutos al vacío y la mezcla de reacción se enfrió después a temperatura ambiente.

35 Análisis del polietercarbonatopoliol A1-3 resultante:

Índice de hidroxilo: 45,1 mg de KOH/g

Viscosidad dinámica: 3735 mPas (25 °C)

Contenido de grupos OH primarios: 21 % en moles

Preparación de polietercarbonatopoliol A1-4 (PO/EO = 50/50 [mol/mol])

45 Se dispusieron 310 g de policarbonatopoliol A1-1 en un autoclave de laboratorio de 2 l en atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 130 °C y después se sometieron a destilación por arrastre de vapor a esta temperatura durante 30 minutos a una presión de 10 kPa (absolutos). Después se dosificó una mezcla de 26,4 g (0,454 mol) de PO y 20,1 g (0,456 mol) de EO al reactor a 130 °C durante un periodo de 5 minutos, con agitación. Después de un tiempo de posreacción de 90 minutos, se eliminaron los constituyentes muy volátiles calentando a 90 °C durante 30 minutos al vacío y la mezcla de reacción se enfrió después a temperatura ambiente.

Análisis del polietercarbonatopoliol A1-4 resultante:

Índice de hidroxilo: 44,7 mg de KOH/g

Viscosidad dinámica: 4380 mPas (25 °C)

Contenido de grupos OH primarios: 29 % en moles

Preparación de polietercarbonatopoliol A1-5 (PO/EO = 30/70 [mol/mol])

5 Se dispusieron 401 g de policarbonatopoliol A1-1 en un autoclave de laboratorio de 2 l en atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 130 °C y después se sometieron a destilación por arrastre de vapor a esta temperatura durante 30 minutos a una presión de 10 kPa (absolutos). Después se dosificó una mezcla de 22,5 g (0,387 mol) de PO y 39,8 g (0,902 mol) de EO al reactor a 130 °C durante un periodo de 5 minutos, con agitación. Después de un tiempo de posreacción de 90 minutos, se eliminaron los constituyentes muy volátiles calentando a 90 °C durante 30 minutos al vacío y la mezcla de reacción se enfrió después a temperatura ambiente.

10 Análisis del polietercarbonatopoliol A1-5 resultante:

Índice de hidroxilo: 47,5 mg de KOH/g

Viscosidad dinámica: no determinable a 25 °C ya que A1-5 es un sólido

Contenido de grupos OH primarios: 37 % en moles

Preparación de polietercarbonatopoliol A1-6 (PO/EO = 0/100 [mol/mol]) (comparación)

15 Se dispusieron 401 g de policarbonatopoliol A1-1 en un autoclave de laboratorio de 2 l en atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 130 °C y después se sometieron a destilación por arrastre de vapor a esta temperatura durante 30 minutos a una presión de 10 kPa (absolutos). Después se dosificaron 56,8 g (1,288 mol) de EO al reactor a 130 °C durante un periodo de 5 minutos, con agitación. Después de un tiempo de posreacción de 90 minutos, se eliminaron los constituyentes muy volátiles calentando a 90 °C durante 30 minutos al vacío y la mezcla de reacción se enfrió después a temperatura ambiente.

20

Análisis del polietercarbonatopoliol A1-6 resultante:

Índice de hidroxilo: 47,3 mg de KOH/g

Viscosidad dinámica: no determinable a 25 °C ya que A1-6 es un sólido

Contenido de grupos OH primarios: 53 % en moles

25 III. Producción de bloques de espuma flexible de poliuretano

Los materiales de partida enumerados en los Ejemplos en la Tabla 1 siguiente se hicieron reaccionar juntos según el procedimiento de procesamiento usado convencionalmente para la producción de espumas de poliuretano mediante el procedimiento de una etapa.

30 Sorprendentemente, los bloques de espuma flexible de poliuretano según la invención (Ejemplos 4 a 6), en los que se procesaron polietercarbonatopoliol con un bloque mixto terminal de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) en una relación molar PO/EO de 15/85 a 60/40, mostraron una resistencia a la compresión superior y una resistencia a la tracción superior a los bloques de espuma flexibles a base de polieterpolioliol (A2-1; véase la Tabla 1, Ejemplo comparativo 1) de un polietercarbonatopoliol con un bloque de óxido de propileno terminal (A1-2; véase la Tabla 1, Ejemplo comparativo 2). Se lograron propiedades ventajosas con respecto a la resistencia a la compresión con polietercarbonatopoliol con un bloque mixto terminal que tenía una relación PO/EO de 50/50 o de 30/70 (A1-4 o A1-5; véase la Tabla 1, Ejemplos 4, 5 y 6). Se lograron propiedades particularmente ventajosas con respecto a la resistencia a la compresión con polietercarbonatopoliol con un bloque mixto terminal que tenía una relación PO/EO de 30/70 (A1-5; véase la Tabla 1, Ejemplos 4, 5 y 6).

35

ES 2 606 000 T3

Tabla 1: Producción y propiedades de los bloques de espuma flexible de poliuretano

		1	2	3	4	5	6	7
		(Comp.)	(Comp.)	(Comp.)				(Comp.)
Componente A								
A2-1	[pep]	94,95						
A1-2	[pep]		94,95					
A1-3	[pep]			94,95				
A1-4	[pep]				94,98			
A1-5	[pep]					94,97	94,97	
A1-6	[pep]							94,97
Agua	[pep]	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80
A4-1	[pep]	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
A4-2	[pep]	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
A4-3	[pep]	0,19	0,19	0,19	0,15	0,17	0,17	0,17
Componente B								
TDI-1	[pep]	100	100	90	100	100	80	100
TDI-2	[pep]			10			20	
RP (A:B)	100:	47,27	47,27	47,27	47,27	47,27	47,27	47,27
Índice		108	108	108	108	108	108	108
Densidad aparente	[kg/m ³]	27,5	28,9	31,5	30,5	27,9	27,9	24,2
Resistencia a la compresión	[kPa]	4,8	5,7	6,4	6,8	7,6	7,3	5,5
Resistencia a la tracción	[kPa]	85	79	104	99	107	113	96
Alargamiento a la rotura	[%]	123	103	114	97	96	110	104
Abreviaturas: Comp. = Ejemplos comparativo; pep = partes en peso; RP (A:B) = relación en peso de componente A con respecto al componente B al índice indicado, basado en la 100 partes en peso de componente A								

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliol, caracterizado porque
 - (i) en una primera etapa se prepara un polietercarbonatopoliol a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o más óxidos de alquileno y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador DMC, y
 - (ii) en una segunda etapa la cadena del polietercarbonatopoliol se extiende con una mezcla de al menos dos óxidos de alquileno diferentes en presencia de al menos un catalizador DMC,
 y caracterizado porque en la segunda etapa (ii) como mezcla de al menos dos óxidos de alquileno diferentes se usa una mezcla que comprende óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) en una relación molar PO/EO de 15/85 a 60/40.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en la primera etapa (i),
 - (α) se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y dado el caso se eliminan el agua y/u otros compuestos muy volátiles aumentando la temperatura y/o reduciendo la presión ("secado"), añadiéndose el catalizador DMC a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes o después del secado,
 - (β) para la activación, se añade una fracción (basada en la cantidad total de óxidos de alquileno usada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileno a la mezcla resultante de la etapa (α), siendo posible dado el caso que esta adición de una fracción de óxido de alquileno tenga lugar en presencia de CO₂, dejándose amortiguar después el pico de temperatura ("punto caliente") que tiene lugar debido a la reacción química exotérmica y/o la caída de la presión subsiguiente en el reactor, y pudiendo llevarse a cabo varias veces la etapa de activación (β),
 - (γ) se añaden uno o más óxidos de alquileno y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa (β), pudiendo ser los óxidos de alquileno usados en la etapa (γ) idénticos o diferentes a los óxidos de alquileno usados en la etapa (β).
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque en la segunda etapa (ii) como mezcla de al menos dos óxidos de alquileno diferentes se usa una mezcla que consiste en óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) con una relación molar PO/EO de 15/85 a 60/40.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la segunda etapa (ii), la relación molar de óxido de propileno (PO) con respecto a óxido de etileno (EO) es de 15/85 a 40/60.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque
 - (iii) la cadena del polietercarbonatopoliol con bloque mixto terminal resultante de la etapa (ii) se extiende con un óxido de alquileno.
6. Polietercarbonatopoliol que comprende un bloque mixto terminal de al menos dos óxidos de alquileno, caracterizado porque el bloque mixto terminal comprende una mezcla de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) con una relación molar PO/EO de 15/85 a 60/40.
7. Polietercarbonatopoliol según la reivindicación 6, caracterizado porque el bloque mixto terminal consiste en una mezcla de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) en una relación molar PO/EO de 15/85 a 60/40.
8. Polietercarbonatopoliol según las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque la relación molar de óxido de propileno (PO) con respecto a óxido de etileno (EO) en el bloque mixto es de 15/85 a 40/60.
9. Polietercarbonatopoliol según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque la cadena del bloque mixto terminal se extiende con un óxido de alquileno.
10. Polietercarbonatopoliol según una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque la longitud media del bloque mixto terminal de al menos dos óxidos de alquileno diferentes es de 2,0 a 20,0 unidades de óxido de alquileno.
11. Procedimiento para la preparación de espumas flexibles de poliuretano en el que se usa un componente polioliol (componente A) que comprende un polietercarbonatopoliol según una de las reivindicaciones 6 a 10.
12. Procedimiento para la preparación de espumas flexibles de poliuretano con una densidad aparente según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ to $\leq 150 \text{ kg/m}^3$ y una resistencia a la

compresión según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de $\geq 0,5$ kPa a ≤ 20 kPa (al 40 % de deformación después del 4º ciclo) haciendo reaccionar

un componente A que comprende

- 5 A1 100 a 10 partes en peso (basado en la suma de las partes en peso de los componentes A1 y A2) de polietercarbonatopoliol según una de las reivindicaciones 6 a 10,
- A2 0 a 90 partes en peso (basado en la suma de las partes en peso de los componentes A1 y A2) de polieterpoliol convencional,
- A3 0,5 a 25 partes en peso (basado en la suma de las partes en peso de los componentes A1 y A2) de agua y/o agentes de expansión física,
- 10 A4 0,05 a 10 partes en peso (basado en la suma de las partes en peso de los componentes A1 y A2) de coadyuvantes y aditivos tales como d) catalizadores, e) aditivos tensioactivos y f) pigmentos o materiales ignífugos, y
- A5 0 a 10 partes en peso (basado en la suma de las partes en peso de los componentes A1 y A2) de compuestos que tengan átomos de hidrógeno reactivos con isocianato con un peso molecular de 62 - 399,
- 15

con un componente B que comprende poliisocianatos,

teniendo lugar la preparación a un índice de 50 a 250 y estando graduadas todas las partes en peso de los componentes A1 a A5 en la presente solicitud de patente de modo que la suma de las partes en peso de los componentes A1+A2 en la composición sea 100.

- 20 13. Procedimiento según la reivindicación 12 en el que se usa un componente A que consiste en
- A1 100 partes en peso de polietercarbonatopoliol según una de las reivindicaciones 6 a 10,
- A2 0 partes en peso de polieterpoliol convencional,
- A3 0,5 a 25 partes en peso (basado en las partes en peso del componente A1) de agua y/o agentes de expansión física,
- 25 A4 0,05 a 10 partes en peso (basado en las partes en peso del componente A1) de coadyuvantes y aditivos tales como
- g) catalizadores,
- h) aditivos tensioactivos e
- i) pigmentos o materiales ignífugos, y
- 30 A5 0 a 10 partes en peso (basado en las partes en peso del componente A1), de compuestos que tengan átomos de hidrógeno reactivos con isocianato con un peso molecular de 62 - 399,
14. Procedimiento para la preparación de espumas flexibles de poliuretano en el que se usa un componente polioliol (componente A) que comprende un polietercarbonatopoliol que puede obtenerse según una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 35 15. Espumas flexibles de poliuretano con una densidad aparente según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de ≥ 10 kg/m³ to ≤ 150 kg/m³ y una resistencia a la compresión según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de $\geq 0,5$ kPa a ≤ 20 kPa (al 40 % de deformación después del 4º ciclo) que pueden obtenerse mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 14.