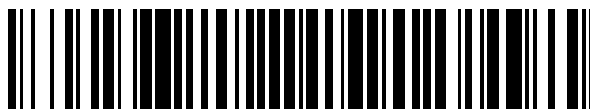


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 151**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2012** **PCT/EP2012/055221**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012** **WO12130760**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2012** **E 12710097 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 2691434**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de espumas flexibles de poliuretano**

30 Prioridad:

28.03.2011 EP 11159965

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

06.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JACOBS, GUNDOLF;
MEYER-AHRENS, SVEN;
KLESCZEWSKI, BERT y
SCHULZ, ANGELIKA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 653 151 T3

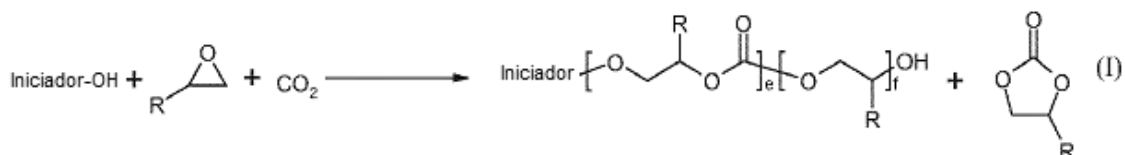
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 espumas flexibles de poliuretano

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de espumas flexibles de poliuretano, utilizándose un componente de isocianato (componente B), que contiene polietercarbonatopoliol, así como el propio

La producción de polietercarbonatopoliol mediante la reacción catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia o ausencia de sustancias iniciadoras H-funcionales (iniciadores) se ha investigado intensamente desde hace más de 40 años. Esta reacción, por ejemplo usando un compuesto iniciador H-funcional se representa esquemáticamente en el esquema (I), representando R un resto orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, que en cada caso también puede contener heteroátomos, tales como por ejemplo O, S, Si etc., y representando e y f un número entero, y debiendo entenderse el producto mostrado en este caso en el esquema (I) para el polietercarbonatopoliol únicamente como que en principio pueden encontrarse bloques con la estructura mostrada en el polietercarbonatopoliol obtenido, pero que la secuencia, el número y la longitud de los bloques así como la funcionalidad OH del iniciador pueden variar y no se limitan al polietercarbonatopoliol mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es muy ventajosa desde el punto de vista ecológico, dado que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero, tal como CO₂, en un polímero. Como producto adicional, realmente como subproducto, se genera el carbonato cíclico mostrado en la fórmula (I) (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno).



El documento EP-A 0 222 453 da a conocer un procedimiento para la producción de polietercarbonatopoliol a partir de óxidos de alquileo y dióxido de carbono usando un sistema de catalizadores de catalizador de DMC y un co-catalizador, tal como sulfato de cinc, y la producción de espumas flexibles de poliuretano, habiéndose utilizado el polietercarbonatopoliol como parte del componente de polioli.

El documento WO-A 2008/058913 da a conocer un procedimiento para de espumas flexibles de poliuretano, habiéndose utilizado un polietercarbonatopoliol como parte del componente de polioli.

Para la producción de espumas flexibles de poliuretano, en particular de espumas moldeadas flexibles de poliuretano, según el procedimiento de espumación en frío se necesitan poliols, que presentan una mayor reactividad, y por consiguiente presentan en general un porcentaje de grupos OH primarios de más del 65% en moles (véase Polyurethane, Kunststoffhandbuch, Dr. G. Oertel, Ed. G.W. Becker, D. Braun, 3ª edición, 1993, capítulo 5.3.1). Por tanto, los polieterpoliols o polietercarbonatopoliols adecuados para el procedimiento de espumación en frío están ocupados por regla general con del 5 al 25% en peso de óxido de etileno (es decir estos poliols presentan del 5 al 25% en peso de bloques terminales de unidades de óxido de etileno). Sin embargo, presumiblemente debido a la alta reactividad de los catalizadores de DMC y del óxido de etileno, los polietercarbonatopoliols con del 5 al 25% en peso de unidades de óxido de etileno terminales que pueden utilizarse para la producción de espumas flexibles de poliuretano no pueden producirse a nivel industrial con ayuda de catalizadores de DMC. Por otro lado, los polietercarbonatopoliols que no tienen o tienen menos del 5% en peso de bloques terminales de unidades de óxido de etileno, conducen en el procedimiento de espumación en frío a un resultado insatisfactorio.

El objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento para la producción de espumas flexibles de poliuretano según el procedimiento de espumación en frío, pudiendo utilizarse polietercarbonatopoliols, que se produjeron en presencia de catalizadores de DMC. En particular también deberán poder utilizarse polietercarbonatopoliols que no tienen o tienen menos del 5% en peso de bloques terminales de unidades de óxido de etileno. Las espumas flexibles de poliuretano resultantes deben presentar propiedades mecánicas al menos comparables a las de los polieterpoliols y espumas flexibles de poliuretano producidas sin polietercarbonatopoliols.

Sorprendentemente se encontró que el objetivo mencionado anteriormente se alcanza mediante un procedimiento para la producción de espumas flexibles de poliuretano mediante la reacción del componente A (formulación de polioli) que contiene

- A1 100 partes en peso de polieterpolioli,
- A2 de 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente de 2 a 5 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1) de agua y/o agentes sopladores físicos,
- A3 de 0,05 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 4 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso

del componente A1) de adyuvantes y aditivos tales como

- a) catalizadores,
- b) aditivos tensioactivos,
- c) pigmentos o agentes ignífugos,

- 5 A4 de 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 5 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1) de compuestos que presentan átomos de hidrógeno que pueden reaccionar con isocianatos con un peso molecular de 62 - 399,

10 con componente B que contiene uno o varios poliisocianatos (B1) y uno o varios polietercarbonatopolioles (B2), teniendo lugar la producción a un índice de desde 50 hasta 250, preferentemente desde 70 hasta 130, de manera especialmente preferente desde 75 hasta 115.

También es objeto de la invención un procedimiento para la producción de espumas flexibles de poliuretano, caracterizado porque

- 15 (i) en una primera etapa se añaden uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de DMC a una o varias sustancias iniciadoras H-funcionales ("copolimerización"),
 (ii) en una segunda etapa se hacen reaccionar uno o varios poliisocianatos (B1) con polietercarbonatopoliol (B2) que resulta de la etapa (i) para dar un prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO (B), y
 (iii) en una tercera etapa tiene lugar la producción de espumas flexibles de poliuretano mediante la reacción del componente A (formulación de polioli) que contiene

- 20 A1 100 partes en peso de polieterpolioli,
 A2 de 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente de 2 a 5 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1) de agua y/o agentes sopladores físicos,
 A3 de 0,05 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 4 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1) de adyuvantes y aditivos tales como

- 25 a) catalizadores,
 b) aditivos tensioactivos,
 c) pigmentos o agentes ignífugos,

- A4 de 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 5 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1) de compuestos que presentan átomos de hidrógeno que pueden reaccionar con isocianatos con un peso molecular de 62 - 399,

30 con el componente B que resulta de la etapa (ii), teniendo lugar la producción de las espumas flexibles de poliuretano a un índice de desde 50 hasta 250, preferentemente desde 70 hasta 130, de manera especialmente preferente desde 75 hasta 115.

35 Por tanto, también es objeto de la invención un procedimiento para la producción de prepolímeros que contienen grupos uretano y con grupos terminales NCO, caracterizado porque

- (i) en una primera etapa se añaden uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de DMC a una o varias sustancias iniciadoras H-funcionales ("copolimerización"), y
 (ii) en una segunda etapa se hacen reaccionar uno o varios poliisocianatos (B1) con polietercarbonatopoliol (B2) que resulta de la etapa (i).

40 Las espumas flexibles de poliuretano según la invención presentan preferentemente una densidad aparente según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de desde $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ hasta $\leq 300 \text{ kg/m}^3$, preferentemente desde $\geq 30 \text{ kg/m}^3$ hasta $\leq 100 \text{ kg/m}^3$ y en general su resistencia a la compresión según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 se encuentra en el intervalo de desde $\geq 0,5 \text{ kPa}$ hasta $\leq 20 \text{ kPa}$ (a una deformación del 40% y 4º ciclo).

Componente A (formulación de polioli)

45 El procedimiento según la invención se caracteriza porque la formulación de polioli está libre de polietercarbonatopolioles. Los componentes individuales A1 a A4 de la formulación de polioli se explican a continuación.

Componente A1

50 Los componentes de partida según el componente A1 son polieterpolioles. Con polieterpolioles en el sentido de la invención se denominan compuestos, que son productos de adición de óxido de alquileo de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff, es decir polieterpolioles con un índice de hidroxilo según la norma DIN 53240 de desde $\geq 15 \text{ mg KOH/g}$ hasta $\leq 80 \text{ mg KOH/g}$, preferentemente desde $\geq 20 \text{ mg KOH/g}$ hasta $\leq 60 \text{ mg KOH/g}$.

Los compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff utilizados para los polieterpolioles presentan en la mayoría de los casos funcionalidades de desde 2 hasta 6, preferentemente de 3, y preferentemente los compuestos iniciadores son hidroxifuncionales. Ejemplos de compuestos iniciadores hidroxifuncionales 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, condensados que contienen grupos metilol a partir de formaldehído y fenol o melamina o urea. Preferentemente se utiliza glicerina y/o trimetilolpropano como compuesto iniciador.

Óxidos de alquileo adecuados son por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferentemente se suministran óxido de propileno y óxido de etileno a la mezcla de reacción individualmente, en una mezcla o sucesivamente. Si los óxidos de alquileo se dosifican sucesivamente, entonces los productos producidos contienen cadenas de poliéter con estructuras de bloque. Los productos con bloques terminales de óxido de etileno se caracterizan por ejemplo por concentraciones aumentadas de grupos terminales primarios, que confieren a los sistemas una reactividad con el isocianato ventajosa.

Componente A2

Como componente A2 se utilizan agua y/o agentes sopladores físicos. Como agentes sopladores físicos se utilizan por ejemplo dióxido de carbono y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles como agentes sopladores.

Componente A3

Como componente A3 se usan adyuvantes y aditivos tales como

- a) catalizadores (activadores),
- b) aditivos tensioactivos (tensioactivos), tales como emulsionantes y estabilizadores de espuma en particular aquellos con baja emisión, tales como por ejemplo productos de la serie Tegostab® LF,
- c) aditivos tales como retardadores de la reacción (por ejemplo sustancias que reaccionan en condiciones ácidas tales como ácido clorhídrico o haluros de ácidos orgánicos), reguladores celulares (tales como por ejemplo parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxano), pigmentos, colorantes, agentes ignífugos, (tales como por ejemplo fosfato de tricresilo), estabilizadores frente a las influencias por el envejecimiento y las inclemencias del tiempo, plastificantes, sustancias que actúan de manera fungistática y bacteriostática, cargas (tales como por ejemplo sulfato de bario, tierra de diatomeas, creta con negro de carbón o lavada) y agentes sopladores.

Estos adyuvantes y aditivos que dado el caso deben usarse conjuntamente se describen por ejemplo en el documento EP-A 0 000 389, páginas 18 - 21. Ejemplos adicionales de adyuvantes y aditivos que según la invención dado el caso deben usarse conjuntamente así como detalles sobre el modo de uso y de acción de estos adyuvantes y aditivos se describen en el Kunststoff-Handbuch, tomo VII, publicado por G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, 3ª edición, 1993, por ejemplo en las páginas 104-127.

Como catalizadores se prefieren aminas terciarias alifáticas (por ejemplo trimetilamina, tetrametilbutanodiamina), aminas terciarias cicloalifáticas (por ejemplo 1,4-diaza(2,2,2)biciclooctano), aminoéteres alifáticos (por ejemplo dimetilaminoetiléter y N,N,N-trimetil-N-hidroxiethyl-bisaminoetiléter), aminoéteres cicloalifáticos (por ejemplo N-etilmorfolina), amidinas alifáticas, amidinas cicloalifáticas, urea, derivados de la urea (tales como por ejemplo aminoalquileas, véase por ejemplo el documento EP-A 0 176 013, en particular (3-dimetilaminopropilamino)-urea) y catalizadores de estaño (tales como por ejemplo óxido de dibutilestaño, laurato de dibutilestaño, octoato de estaño).

Como catalizadores se prefieren especialmente

- α) urea, derivados de la urea y/o
- β) aminas y aminoéteres, que contienen en cada caso un grupo funcional, que reacciona químicamente con el isocianato. Preferentemente, el grupo funcional es un grupo hidroxilo, un grupo amino primario o secundario. Estos catalizadores especialmente preferidos tienen la ventaja de que presentan un comportamiento de migración y de emisión muy reducido.

Como ejemplos de catalizadores especialmente preferidos se mencionan: (3-dimetilaminopropilamino)-urea, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, N,N,N-trimetil-N-hidroxiethyl-bisaminoetiléter y 3-dimetilaminopropilamina.

Componente A4

Dado el caso, como componente A4 se utilizan compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que pueden reaccionar con isocianatos y un peso molecular de desde 32 hasta 399. Por estos deben entenderse compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como agentes prolongadores de cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos presentan por regla general de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4, átomos de hidrógeno que pueden reaccionar con isocianatos. Por ejemplo, como componente A4 pueden utilizarse

etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol y/o glicerina. Ejemplos adicionales de compuestos según el componente A4 se describen en el documento EP-A 0 007 502, páginas 16 - 17.

Componente B

5 El componente B en el sentido según la invención es un prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO que puede obtenerse mediante la reacción de uno o varios poliisocianatos (B1) con uno o varios polietercarbonatopolioles (B2). El prepolímero que contiene grupos uretano según el componente B presenta preferentemente un contenido en NCO de desde el 5 hasta el 31% en peso, de manera especialmente preferente de desde el 12 hasta el 31% en peso, lo más preferentemente de desde el 25 hasta el 30% en peso.

10 A este respecto, preferentemente se hacen reaccionar los componentes B1 y B2 según los métodos en sí conocidos para el experto en la técnica. Por ejemplo, los componentes B1 y B2 pueden mezclarse a una temperatura de desde 20 hasta 80°C, formándose el prepolímero que contiene grupos uretano. En general, la reacción del componente B1 y B2 ha terminado después de 30 min a 24 h con la formación del prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO. Dado el caso pueden utilizarse activadores conocidos para el experto en la técnica para la producción del prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO.

15 En una forma de realización especialmente preferida se produce el prepolímero que contiene grupos uretano según el componente B con un contenido en NCO de desde el 5 hasta el 31% en peso, de manera especialmente preferente desde el 12 hasta el 30% en peso, lo más preferentemente desde el 15 hasta el 29% en peso mediante la reacción de

20 B1) poliisocianato que consiste en al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno con
B2) polietercarbonatopolíol.

25 El prepolímero que contiene grupos uretano según el componente B también puede producirse obteniéndose en primer lugar mediante la reacción de una primera cantidad parcial de uno o varios poliisocianatos (B1) con uno o varios polietercarbonatopolioles (B2) un prepolímero que contiene grupos uretano, que se mezcla entonces en una etapa adicional con una segunda cantidad parcial de uno o varios poliisocianatos (B1) obteniendo el prepolímero que contiene grupos uretano según el componente B con un contenido en NCO de desde el 5 hasta el 31% en peso, de manera especialmente preferente desde el 12 hasta el 30% en peso, lo más preferentemente desde el 15 hasta el 29% en peso.

30 Componente B1

Los poliisocianatos adecuados son poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal como se describen por ejemplo por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo aquellos de fórmula (I)



35 en la que

$n = 2 - 4$, preferentemente 2 - 3,

y

40 Q significa un resto de hidrocarburo alifático con 2 - 18, preferentemente 6 - 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo cicloalifático con 4 - 15, preferentemente 6 - 13 átomos de C o un resto de hidrocarburo aralifático con 8 - 15, preferentemente 8 - 13 átomos de C.

Por ejemplo se trata de aquellos poliisocianatos, tal como se describen en el documento EP-A 0 007 502, páginas 7 - 8. Por regla general se prefieren los poliisocianatos fácilmente accesibles desde el punto de vista técnico, por ejemplo el diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno, así como cualquier mezcla de estos isómeros ("TDI"); poliisocianatos de polifenilpolimetileno, tal como se producen mediante la condensación de anilina-formaldehído y la posterior fosgenación ("MDI en bruto") y poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados"), en particular aquellos poliisocianatos modificados, que se derivan del diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno o del diisocianato de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetano. Preferentemente, como poliisocianato se utiliza al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno, diisocianato de 4,4'- y 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno ("MDI polinuclear"), de manera especialmente preferente como poliisocianato se utiliza una mezcla que contiene diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno.

Componente B2

Como componente B2 se utiliza polietercarbonatopolíol. El polietercarbonatopolíol se produce preferentemente

mediante la adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de DMC a una o varias sustancias iniciadoras H-funcionales ("copolimerización"). Preferentemente, los polietercarbonatopolioles tienen una funcionalidad OH de desde 1 hasta 8, de manera especialmente preferente desde 2 hasta 6 y de manera muy especialmente preferente desde 2 hasta 4. El peso molecular asciende preferentemente a de 400 a 10000 g/mol y de manera especialmente preferente de 500 a 6000 g/mol.

Por ejemplo, el procedimiento para la producción de polietercarbonatopoliol se caracteriza porque

(α) se disponen previamente la sustancia iniciadora H-funcional o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras H-funcionales y dado el caso se eliminan agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles mediante temperatura aumentada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador de DMC a la sustancia iniciadora H-funcional o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras H-funcionales antes o después del secado,

(β) para la activación se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquilo utilizada durante la activación y copolimerización) de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla que resulta de la etapa (α), pudiendo tener lugar esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO₂, y esperándose entonces en cada caso el pico de temperatura que aparece debido a la posterior reacción química exotérmica ("punto caliente") y/o una caída de presión en el reactor, y pudiendo tener lugar la etapa (β) para la activación también múltiples veces,

(γ) se añaden uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa (β), pudiendo ser los óxidos de alquileo utilizados en la etapa (γ) iguales o diferentes de los óxidos de alquileo utilizados en la etapa (β).

Como activación en el sentido de la invención se denomina una etapa, en la que se añade una cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC y entonces se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileo, observándose debido a una posterior reacción química exotérmica un pico de temperatura ("punto caliente") y/o una caída de presión en el reactor. La etapa de procedimiento de la activación es el periodo de tiempo de la adición de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC hasta el punto caliente. En general, a la etapa de activación le puede preceder una etapa para secar el catalizador de DMC y dado el caso el iniciador mediante temperatura aumentada y/o presión reducida, no formando parte esta etapa de secado de la etapa de activación en el sentido de la presente invención.

En general, para el procedimiento según la invención pueden utilizarse óxidos de alquileo (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono se trata por ejemplo de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en 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, óxido de 4-metil-1,2-penteno, 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 poliepoxydadas tales como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epíclorhidrina, glicidol y derivados del glicidol, tales como por ejemplo metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo así como alquioxisilanos epóxido-funcionales tales como por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente, como óxidos de alquileo se utilizan óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

Como sustancia iniciadora H-funcional adecuada pueden utilizarse compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación. Grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos son por ejemplo -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H, se prefieren -OH y -NH₂, se prefiere especialmente -OH. Como sustancia iniciadora H-funcional se utilizan por ejemplo uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en alcoholes mono- o polivalentes, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxiésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo las denominadas Jeffamine® de Huntsman, tales como por ejemplo D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o productos correspondientes de BASF, tales como por ejemplo polieteramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF® de BASF, tales como por ejemplo PolyTHF® 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuranaminas (el producto de BASF politetrahidrofuranamina 1700), polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, el mono- o diglicérido de aceite ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos modificados químicamente de ácidos grasos, y ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄, que de media contienen al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, en el caso de los ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄, que de media contienen al menos 2 grupos OH por molécula, se trata de productos comerciales tales como Lupranol Balance® (empresa BASF AG), los tipos Merginol® (empresa Hobum Oleochemicals GmbH), los tipos Sovermol® (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y los tipos Soyol®TM (empresa USSC Co.).

Como compuestos iniciadores monofuncionales pueden utilizarse alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Como alcoholes monofuncionales pueden usarse: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-1-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-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Como aminas monofuncionales se tienen en cuenta: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfolina. Como tioles monofuncionales pueden usarse: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Como ácidos carboxílicos monofuncionales se mencionan: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Alcoholes polivalentes adecuados como sustancias iniciadoras H-funcionales son por ejemplo alcoholes divalentes (tales como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol (tales como por ejemplo 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos (tales como por ejemplo 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trivalentes (tales como por ejemplo trimetilolpropano, glicerina, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino); alcoholes tetravalentes (tales como por ejemplo pentaeritritol); polialcoholes (tales como por ejemplo sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionalizados, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con diferentes cantidades de ϵ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales también pueden seleccionarse de la clase de sustancias de los polieterpolioles, en particular aquellos con un peso molecular M_n en el intervalo de desde 100 hasta 4000 g/mol. Se prefieren los polieterpolioles, que están constituidos por unidades óxido de etileno y de óxido de propileno repetidas, preferentemente con un porcentaje de desde el 35 hasta el 100% de unidades de óxido de propileno, de manera especialmente preferente con un porcentaje de desde el 50 hasta el 100% de unidades de óxido de propileno. A este respecto puede tratarse de copolímeros estadísticos, copolímeros de gradiente, copolímeros alternantes o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Polieterpolioles adecuados, constituidos a partir de unidades de óxido de propileno y/o de óxido de etileno repetidas, son por ejemplo Desmophen[®]-, Acclaim[®]-, Arcol[®]-, Baycoll[®]-, Bayfill[®]-, Bayflex[®]-, Baygal[®]-, PET[®]- y los poliéter-polioles de Bayer MaterialScience AG (tales como 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). Homopolímeros de óxido de etileno adecuados adicionales son por ejemplo las marcas Pluriol[®] E de BASF SE, homopolímeros de óxido de propileno adecuados son por ejemplo las marcas Pluriol[®] P de BASF SE, copolímeros mixtos adecuados de óxido de etileno y óxido de propileno son por ejemplo las marcas Pluronic[®] PE o Pluriol[®] RPE de BASF SE.

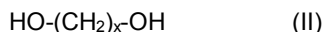
Las sustancias iniciadoras H-funcionales también pueden seleccionarse de la clase de sustancias de los poliesterpolioles, en particular aquellos con un peso molecular M_n en el intervalo de desde 200 hasta 4500 g/mol. Como poliesterpolioles se utilizan poliésteres al menos difuncionales. Preferentemente, los poliesterpolioles consisten en unidades de ácido y de alcohol alternantes. Como componentes de ácido se utilizan por ejemplo ácido succínico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido adípico, anhídrido del ácido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico o mezclas de dichos ácidos y/o anhídridos. Como componentes de alcohol se usan por ejemplo 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 como componente de alcohol se utilizan polieterpolioles divalentes o polivalentes, entonces se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la producción de los polietercarbonatopolioles. Preferentemente se utilizan polieterpolioles con M_n = de 150 a 2000 g/mol para la producción de los poliestereterpolioles.

Por lo demás, como sustancias iniciadoras H-funcionales pueden utilizarse policarbonatodiolos, en particular aquellos con un peso molecular M_n en el intervalo de desde 150 hasta 4500 g/mol, preferentemente desde 500 hasta 2500, que pueden producirse por ejemplo mediante la reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o poliesterpolioles o polieterpolioles. Ejemplos de policarbonatos se encuentran por ejemplo en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo, como policarbonatodiolos pueden usarse los tipos Desmophen[®] C de Bayer MaterialScience AG, tales como por ejemplo Desmophen[®] C 1100 o Desmophen[®] C 2200.

En una forma de realización adicional de la invención pueden utilizarse polietercarbonatopolioles como sustancias iniciadoras H-funcionales. En particular se utilizan polietercarbonatopolioles, que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención descrito en este caso. Estos polietercarbonatopolioles utilizados como sustancias iniciadoras H-funcionales se producen para ello previamente en una etapa de reacción independiente.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales presentan en general una funcionalidad (es decir un número de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de desde 1 hasta 8, preferentemente de 2 o 3. Las sustancias iniciadoras H-funcionales se utilizan o bien individualmente o bien como mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras H-funcionales.

- 5 Sustancias iniciadoras H-funcionales preferidas son alcoholes de fórmula general (II),



siendo x un número de desde 1 hasta 20, preferentemente un número par de desde 2 hasta 20. Ejemplos de alcoholes de fórmula (II) son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10 decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Sustancias iniciadoras H-funcionales preferidas adicionales son neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 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, así como productos de reacción de pentaeritritol con ϵ -caprolactona. Además, como sustancias iniciadoras H-funcionales se utilizan preferentemente agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y polieterpolioles, constituidos de unidades de poli(óxido de alquileo) repetidas.

- 10 De manera especialmente preferente, en el caso de las sustancias iniciadoras H-funcionales se trata de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en 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, polieterpolioles di- y trifuncionales, estando constituido el polieterpoliol 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 polieterpolioles tienen preferentemente un peso molecular Mn en el intervalo de desde 62 hasta 4500 g/mol y una funcionalidad de desde 2 hasta 3 y en particular un peso molecular Mn en el intervalo de desde 62 hasta 3000 g/mol y una funcionalidad de desde 2 hasta 3.

- 25 La producción de los polietercarbonatopolioles tiene lugar mediante la adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras H-funcionales. Por "H-funcional" se entiende en el sentido de la invención el número de átomos de H activos para la alcoxilación por molécula del compuesto iniciador.

- 30 En principio se conocen catalizadores de DMC para su uso en la homopolimerización de epóxidos por el 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 de DMC, que se describen 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, presentan una actividad muy alta en la homopolimerización de epóxidos y permiten la producción de polieterpolioles a concentraciones de catalizador muy reducidas (25 ppm o menos), de modo que en general ya no es necesaria una separación del catalizador del producto acabado. Un ejemplo típico son los catalizadores de DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que además de un compuesto de cianuro bimetalico (por ejemplo hexacianocobaltato(III) de cinc) y un ligando complejo organico (por ejemplo terc-butanol) contienen todavía un poliéter con un peso molecular promedio en número de más de 500 g/mol.

Los catalizadores de DMC según la invención se obtienen

- (i) haciendo reaccionar en la primera etapa una disolución acuosa de una sal metálica con la disolución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o varios ligandos complejos orgánicos, por ejemplo de un éter o alcohol,
- 40 (ii) separando en la segunda etapa el sólido de la suspensión obtenida de (i) mediante técnicas conocidas (tales como centrifugación o filtración),
- (iii) lavando dado el caso en una tercera etapa el sólido aislado con una disolución acuosa de un ligando complejo organico (por ejemplo mediante resuspensión y un nuevo aislamiento posterior mediante filtración o centrifugación),
- 45 (iv) secándose a continuación el sólido obtenido, dado el caso tras pulverización, a temperaturas de en general 20 - 120°C y a presiones de en general 0,1 mbar a presión normal (1013 mbar),

y añadiéndose en la primera etapa o directamente tras la precipitación del compuesto de cianuro bimetalico (segunda etapa) uno o varios ligandos complejos orgánicos, preferentemente en exceso (con respecto al compuesto de cianuro bimetalico) y dado el caso componentes formadores de complejos adicionales.

- 50 Los compuestos de cianuro bimetalico contenidos en los catalizadores de DMC según la invención son los productos de reacción de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico solubles en agua.

- Por ejemplo se mezcla una disolución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso con respecto a la sal de cianuro metálico, tal como por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y a continuación se añade dimetoxietano (glima) o terc-butanol (preferentemente en exceso, con respecto a hexacianocobaltato de cinc) a la suspensión formada.
- 55

Para la producción de los compuestos de cianuro bimetalico, las sales metálicas adecuadas presentan

preferentemente la fórmula general (III),



en la que

5 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+} , preferentemente M es Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} .

X es uno o varios (es decir diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

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

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

o las sales metálicas adecuadas presentan la fórmula general (IV),



en la que

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

X es uno o varios (es decir diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, 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,

20 o las sales metálicas adecuadas presentan la fórmula general (V),



en la que

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

25 X es uno o varios (es decir diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, 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 las sales metálicas adecuadas presentan la fórmula general (VI),



en la que

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

35 X es uno o varios (es decir diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

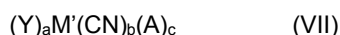
t es 3, cuando X = sulfato, carbonato u oxalato y

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 pueden utilizarse mezclas de diferentes sales metálicas.

40

Para la producción de los compuestos de cianuro bimetálico, las sales de cianuro metálico adecuadas presentan preferentemente la fórmula general (VII)



45 en la que

M' se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo que consiste en 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), preferentemente M' es uno o varios cationes metálicos del grupo que consiste en Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II),

50 Y se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo que consiste en metal alcalino (es decir Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) y metal alcalinotérreo (es decir Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

A se selecciona de uno o varios aniones del grupo que consiste en haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, azida, oxalato o nitrato y

- 5 a, b y c son números enteros, seleccionándose los valores para a, b y c de tal manera que venga dada la electroneutralidad de la sal de cianuro metálico; a es preferentemente 1, 2, 3 o 4; b es preferentemente 4, 5 o 6; c presenta preferentemente el valor de 0.

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.

- 10 Compuestos de cianuro bimetálico preferidos, que están contenidos en los catalizadores de DMC según la invención, son compuestos de fórmula general (VIII)



en la que M es tal como en la fórmula (III) a (VI) y

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

- 15 x, x', y y z son números enteros y se seleccionan de tal manera que venga dada la neutralidad electrónica del compuesto de cianuro bimetálico.

Preferentemente

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

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

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

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). Ejemplos adicionales de compuestos de cianuro bimetálico adecuados pueden tomarse, por ejemplo, del documento US 5 158 922 (columna 8, líneas 29 - 66). De manera especialmente preferente se usa hexacianocobaltato(III) de cinc.

- 25 Los ligandos complejos orgánicos añadidos durante la producción de los catalizadores de DMC se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos US 5 158 922 (véase en particular 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, como ligandos complejos orgánicos se utilizan compuestos orgánicos solubles en agua con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro bimetálico. Ligandos complejos orgánicos preferidos son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Ligandos complejos orgánicos especialmente preferidos son éteres alifáticos (tal como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil 3-buten-2-ol y 2-metil-3-buten-2-ol), compuestos, que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos así como grupos hidroxilo alifáticos (como por ejemplo etilenglicol-mono-terc-butiléter, dietilenglicol-mono-terc-butiléter, tripropilenglicol-mono-metiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol). Los ligandos complejos orgánicos más preferidos se seleccionan de uno o varios compuestos del grupo que consiste en dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol.

- 40 Opcionalmente, durante la producción de los catalizadores de DMC según la invención se utilizan uno o varios componente(s) formadores de complejos de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitano de polialquilenglicol, polialquilenglicolglicidiléteres, poliacrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetiléteres, poliviniletiléteres, 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 oxazolina, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido de ácido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o de los glicidiléteres, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polivalentes, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílicos α,β -insaturados o compuestos tensioactivos o surfactantes iónicos.

- 50 Preferentemente, durante la producción de los catalizadores de DMC según la invención en la primera etapa se hacen reaccionar las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo cloruro de cinc), utilizada en un exceso estequiométrico (al menos el 50% en moles) con respecto a la sal de cianuro metálico, es decir al menos una relación molar de sal metálica con respecto a sal de cianuro metálico de 2,25 con respecto a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) en presencia del ligando complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol), formándose una suspensión, que contiene el compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica en exceso, y el ligando complejo orgánico.

A este respecto, el ligando complejo orgánico puede estar presente en la disolución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico, o se añade directamente a la suspensión obtenida tras la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico. Ha demostrado ser ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y de la sal de

cianuro metálico, y el ligando complejo orgánico con agitación intensa. Opcionalmente, la suspensión formada en la primera etapa se trata a continuación con un componente formador de complejos adicional. A este respecto, el componente formador de complejos se utiliza preferentemente en una mezcla con agua y ligandos complejos orgánicos. Un procedimiento preferido para la realización de la primera etapa (es decir la producción de la suspensión) tiene lugar utilizando una boquilla de mezclado, de manera especialmente preferente utilizando un dispersador de chorro tal como se describe en el documento WO-A 01/39883.

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

En una variante de realización preferida, el sólido aislado se lava a continuación en una tercera etapa de procedimiento con una disolución acuosa del ligando complejo orgánico (por ejemplo mediante resuspensión y un nuevo aislamiento posterior mediante filtración o centrifugación). De esta manera pueden eliminarse por ejemplo subproductos solubles en agua, tal como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. Preferentemente, la cantidad del ligando complejo orgánico en la disolución de lavado acuosa se encuentra entre el 40 y el 80% en peso, con respecto a la disolución total.

Opcionalmente, en la tercera etapa se añaden a la disolución de lavado acuosa componentes formadores de complejos adicionales, preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 5% en peso, con respecto a la disolución total.

Además es ventajoso lavar más de una vez el sólido aislado. Preferentemente, en una primera etapa de lavado (iii-1) se lava con una disolución acuosa del alcohol insaturado (por ejemplo mediante resuspensión y un nuevo aislamiento posterior mediante filtración o centrifugación), para eliminar de esta manera por ejemplo subproductos solubles en agua, tal como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. De manera especialmente preferente, la cantidad del alcohol insaturado en la disolución de lavado acuosa se encuentra entre el 40 y el 80% en peso, con respecto a la disolución total de la primera etapa de lavado. En las etapas de lavado adicionales (iii-2) o bien se repite la primera etapa de lavado una vez o varias veces, preferentemente de una vez a tres veces, o bien preferentemente se utiliza una disolución no acuosa, como por ejemplo una mezcla o disolución de alcohol insaturado y un componente formador de complejos adicional (preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 5% en peso, con respecto a la cantidad total de la disolución de lavado de la etapa (iii-2)), como disolución de lavado, y el sólido se lava con la misma una vez o varias veces, preferentemente de una vez a tres veces.

El sólido aislado y dado el caso lavado se seca a continuación, dado el caso tras pulverización, a temperaturas de en general 20 a 100°C y a presiones de en general 0,1 mbar a presión normal (1013 mbar).

Un procedimiento preferido para el aislamiento de los catalizadores de DMC según la invención de la suspensión mediante filtración, lavado de torta de filtrado y secado se describe en el documento WO-A 01/80994.

Para la producción de las espumas flexibles de poliuretano se hacen reaccionar los componentes de reacción según el procedimiento de una sola etapa en sí conocido, sirviéndose a menudo de dispositivos mecánicos, por ejemplo aquellos que se describen en el documento EP-A 355 000. Detalles sobre dispositivos de procesamiento, que también se tienen en cuenta según la invención, se describen en el *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1993, por ejemplo en las páginas 139 a 265.

Las espumas flexibles de poliuretano pueden producirse como espumas moldeadas o también como espumas de bloque, preferentemente las espumas flexibles de poliuretano se producen como espumas moldeadas en el procedimiento de espuma en frío. Por tanto, son objeto de la invención un procedimiento para la producción de las espumas flexibles de poliuretano, las espumas flexibles de poliuretano producidas según estos procedimientos, las espumas de bloque flexibles de poliuretano o espumas moldeadas flexibles de poliuretano producidas según estos procedimientos, el uso de las espumas flexibles de poliuretano para la producción de piezas moldeadas así como las propias piezas moldeadas. Las espumas flexibles de poliuretano que pueden obtenerse según la invención tienen por ejemplo la siguiente aplicación: rellenos de muebles, entretelas textiles, colchones, asientos de automóviles, reposacabezas, reposabrazos, esponjas y elementos constructivos.

El índice indica la relación porcentual de la cantidad de isocianato utilizada realmente con respecto a la cantidad estequiométrica, es decir calculada para la reacción de los equivalentes de OH, de la cantidad de grupos isocianato (NCO).

$$\text{Índice} = [(\text{cantidad de isocianato utilizada}) : (\text{cantidad de isocianato calculada})] \cdot 100 \quad (\text{IX})$$

La presente invención se explicará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Los materiales y abreviaturas usados tienen el siguiente significado:

DABCO® (triethylendiamina; 2,2,2-diazabicyclooctano): Aldrich

- 5 A1-1: Polieterepoliol con un índice de OH de 28 mg KOH/g, producido en presencia de KOH como catalizador mediante la adición de óxido de propileno y óxido de etileno en una relación de 85 con respecto a 15 usando glicerina como iniciador con el 85% en moles de grupos OH primarios.
- A1-2: Polieterepoliol con un índice de OH de 37 mg KOH/g, producido mediante la adición de óxido de propileno y óxido de etileno en una relación de 27 con respecto a 73 usando glicerina como iniciador con aproximadamente el 83% en moles de grupos OH primarios.
- 10 A3-1 Tegostab® B 8715LF, preparación de polisiloxanos organomodificados, empresa Evonik Goldschmidt.
- A3-2 Jeffcat® ZR50, catalizador de amina de la empresa Huntsman Corp. Europe.
- A3-3 Dabco® NE300, catalizador de amina de la empresa Air Products.
- A4-1 Dietanolamina
- 15 B1-1 Mezcla que contiene el 59,2% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, el 20,2% en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano y el 17,8% en peso de poliisocianato de polifenilpolimetileno ("MDI polinuclear") con un contenido en NCO del 32,5% en peso.
- B1-2 Mezcla que contiene el 69,0% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, el 9,3% en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano y el 20,5% en peso de poliisocianato de polifenilpolimetileno ("MDI polinuclear") con un contenido en NCO del 32,5% en peso.
- 20 B2-2 Polieterepoliol con un índice de OH de 56 mg KOH/g y < 10% en moles de grupos OH primarios, producido en presencia de KOH como catalizador mediante la adición de óxido de propileno usando glicerina como iniciador.
- B2-3 Polieterepoliol con un índice de OH de 56 mg KOH/g y < 10% en moles de grupos OH primarios, producido en presencia de un catalizador de DMC mediante la adición de óxido de propileno usando glicerina como iniciador.
- 25 Los análisis se realizaron tal como sigue:
- Viscosidad dinámica: Reómetro MCR 51 de la empresa Anton Paar de manera correspondiente a la norma DIN 53019. Contenido en NCO: según la norma DIN 53185
- La densidad aparente se determinó según la norma DIN EN ISO 3386-1-98.
- 30 La resistencia a la compresión se determinó según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 (a una deformación del 40% y 4º ciclo).
- La resistencia a la tracción y alargamiento de rotura se determinaron según la norma DIN EN ISO 1798.
- Los restos remanentes por deformación de la presión DVR 50% (Ct) y DVR 75% (Ct) se determinaron según la norma DIN EN ISO 1856-2001-03 al 50% o al 75% de deformación.
- 35 La pérdida de dureza tras 3 h de envejecimiento en el autoclave de vapor a 105°C (HALL) se determinó según el método GM6293M, ASTM D3574-C, J.
- La resistencia al desgarro se determinó según la norma DIN EN ISO 8067.
- 40 El promedio en peso y en número del peso molecular de los polietercarbonatopolioles se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Se procedió según la norma DIN 55672-1: "Gelpermeationschromatographie, Teil 1 - Tetrahydrofuran als Elutionsmittel". A este respecto se usaron muestras de poliestireno de masa molar conocida para la calibración.
- El índice OH (índice de hidroxilo) se determinó en cumplimiento con la norma DIN 53240-2, usándose sin embargo piridina en lugar de THF/diclorometano como disolvente. Se titró con KOH etanólico 0,5 molar (reconocimiento de punto final por medio de potenciometría). Como sustancia de ensayo funcionó aceite de ricino con el índice OH establecido mediante certificado. La indicación de la unidad en "mg/g" se refiere a mg[KOH]/g[poliol].
- 45 Determinación del porcentaje molar de los grupos OH primarios: por medio de ¹H-RMN (Bruker DPX 400, deuteriocloroformo)

índice de hidroxilo: según la norma DIN 53240

índice de acidez: según la norma DIN 53402

La relación de los grupos OH primarios y secundarios se determinó por medio de ¹H-RMN (Bruker DPX 400, deuteriocloroformo).

El porcentaje de CO₂ incorporado, en el polietercarbonatopoliol resultante así como la relación de carbonato de propileno con respecto a polietercarbonatopoliol se determinación por medio de ¹H-RMN (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulsos zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 barridos). La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en el ¹H-RMN (con respecto a TMS = 0 ppm) son tal como sigue:

carbonato cíclico (que se formó como subproducto) con resonancia a 4,5 ppm, carbonato, que resulta del dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol con resonancias a de 5,1 a 4,8 ppm, PO que no ha reaccionado con resonancia a 2,4 ppm, polieterpoliol (es decir sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias a de 1,2 a 1,0 ppm.

El porcentaje en moles del carbonato incorporado en el polímero en la mezcla de reacción se calcula según la fórmula (X) tal como sigue, usándose las siguientes abreviaturas:

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

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

F(2,4) = área de la resonancia a 2,4 ppm para PO libre, que no ha reaccionado

F(1,2-1,0) = área de la resonancia a 1,2-1,0 ppm para polieterpoliol

Teniendo en cuenta las intensidades relativas se realizó la conversión según la siguiente fórmula (X) para el carbonato unido al polímero ("carbonato lineal" LC) en la mezcla de reacción en % en moles:

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

El porcentaje en peso (en % en peso) de carbonato unido a polímero (LC') en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula (XI),

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

calculándose el valor para N ("denominador" N) según la fórmula (XII):

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

El factor 102 resulta de la suma de las masas molares de CO₂ (masa molar 44 g/mol) y de óxido de propileno (masa molar 58 g/mol), el factor 58 resulta de la masa molar de óxido de propileno y el factor 146 resulta de la masa molar del iniciador utilizado 1,8-octanodiol.

El porcentaje en peso (en % en peso) de carbonato cíclico (CC') en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula (XIII),

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

calculándose el valor para N según la fórmula (XII).

Para a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción calcular la composición con respecto al porcentaje de polímero (que consiste en polieterpoliol, que se constituyó a partir de iniciador y óxido de propileno durante las etapas de activación que tienen lugar en condiciones libres de CO₂, y polietercarbonatopoliol, constituido 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), se eliminaron de manera computacional las partes no poliméricas de la mezcla de reacción (es decir carbonato de propileno cíclico así como el óxido de propileno dado el caso presente, que no ha reaccionado). El porcentaje en peso de las unidades de repetición de carbonato en el polietercarbonatopoliol se convirtió a un porcentaje en peso de dióxido de carbono por medio del factor F=44/(44+58). El dato del contenido en CO₂ en el polietercarbonatopoliol se normaliza al porcentaje de la molécula de polietercarbonatopoliol, que se formó durante la copolimerización y dado el caso las etapas de activación en presencia de CO₂ (es decir el porcentaje de la molécula de polietercarbonatopoliol, que resulta del iniciador (poli(oxipropileno)poliol trifuncional con índice de OH = 235 mg KOH/g) así como de la reacción del iniciador con óxido de propileno, que se añadió en condiciones libres de CO₂, no se tuvo en cuenta a este respecto).

Producción del polietercarbonatopoliol B2-1:

- En un reactor de presión de 12 litros con dispositivo de dosificación de gas se dispusieron previamente 1,3 g de catalizador de DMC secado (producido según el ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994), 0,6 g de 4-terc-butilcatecol así como 1010 g de un poli(oxipropilen)polioli trifuncional secado con índice de OH = 235 mg KOH/g como iniciador. El reactor se calentó hasta 130°C y se inertizó mediante una aplicación repetida de nitrógeno hasta aproximadamente 5 bar y disminución posterior de la presión hasta aproximadamente 1 bar. Esta operación se realizó 3 veces. Al reactor se le dosificaron, a 130°C y en presencia de CO₂, 255 g de óxido de propileno (PO) con 10 g/min. El inicio de la reacción se hizo notar mediante un pico de temperatura ("punto caliente") y mediante una caída de presión hasta aproximadamente la presión de partida (aproximadamente 1 bar). Tras la primera caída de presión se dosificaron 203 g de PO con 10 g/min y entonces 191 g de PO con 10 g/min, con lo que a su vez se produjo en cada caso un pico de temperatura y una caída de presión. Tras haber aplicado al reactor 50 bar de CO₂, se dosificaron 505 g de PO con 10 g/min, con lo que tras un tiempo de espera adicional se produjo un pico de temperatura. Al mismo tiempo que esto empezó a caer la presión de dióxido de carbono CO₂. A continuación se aumentó la presión de CO₂ hasta 90 bar. La presión durante el ensayo adicional se reguló de tal manera que en el caso de disminuir por debajo del valor teórico se añadió CO₂ nuevo. Solo después se bombeó el óxido de propileno restante (3506 g) de manera continua en el plazo de 12 horas al reactor, mientras que tras 10 minutos en escalones de 5°C cada cinco minutos se disminuyó la temperatura desde 130°C hasta 105°C. Tras finalizar la adición de PO se siguió agitando 60 minutos más a 105°C y a la presión indicada anteriormente. Mediante evaporación en capa fina se separaron finalmente las partes fácilmente volátiles del producto.
- El índice de OH del polietercarbonatopoliol resultante B2-1 se encontraba a 59 mg KOH/g y presentaba una viscosidad (23°C) de 9610 mPas. El contenido en CO₂ en el producto se encontraba al 17,5% en peso.

Producción del prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO B-1:

- En una primera etapa se mezclaron 1825 g del componente B1-2 con 15 g de polieterpolioli A1-2 y con 160 g del polietercarbonatopoliol B2-1 2 min con un agitador y a continuación se dejó reposar 24 h a 25°C. A continuación se mezcló el producto resultante durante 3 min y se determinó el contenido en NCO.
- Contenido en NCO: 26,2% en peso
- En una segunda etapa se mezclaron 2000 g del producto que resulta de la primera etapa con 2000 g del componente B1-1 2 min con un agitador y a continuación se dejó reposar 1 h a 25°C. A continuación se mezcló el prepolímero resultante 2 min con un agitador y se determinó el contenido en NCO.
- Contenido en NCO: 29,4% en peso

Producción del prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO B-2 (comparación):

- En una primera etapa se mezclaron 1825 g del componente B1-2 con 15 g de polieterpolioli A1-2 y con 160 g del polieterpolioli B2-2 2 min con un agitador y a continuación se dejó reposar 24 h a 25°C. A continuación se mezcló el producto resultante durante 3 min y se determinó el contenido en NCO.
- Contenido en NCO: 26,3% en peso
- En una segunda etapa se mezclaron 2000 g del producto que resulta de la primera etapa con 2000 g del componente B1-1 2 min con un agitador y a continuación se dejó reposar 1 h a 25°C. A continuación se mezcló el prepolímero resultante 2 min con un agitador y se determinó el contenido en NCO.
- Contenido en NCO: 29,4% en peso

Producción del prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO B-3 (ejemplo comparativo):

- En una primera etapa se mezclaron 1825 g del componente B1-2 con 15 g de polieterpolioli A1-2 y con 160 g del polieterpolioli B2-3 2 min con un agitador y a continuación se dejó reposar 24 h a 25°C. A continuación se mezcló el producto resultante durante 3 min y se determinó el contenido en NCO.
- Contenido en NCO: 26,3% en peso
- En una segunda etapa se mezclaron 2000 g del producto que resulta de la primera etapa con 2000 g del componente B1-1 2 min con un agitador y a continuación se dejó reposar 1 h a 25°C. A continuación se mezcló el prepolímero resultante 2 min con un agitador y se determinó el contenido en NCO.
- Contenido en NCO: 29,4% en peso

Producción de la mezcla de isocianato B-4 (ejemplo comparativo):

- Se mezclaron 1825 g del componente B1-2 y 2000 g del componente B1-1 2 min con un agitador y a continuación se dejó reposar 1 h a 25°C. A continuación se mezcló la mezcla 2 min con un agitador y se determinó el contenido en NCO.
- Contenido en NCO: 32,5% en peso

Producción de espumas moldeadas flexibles de poliuretano

- En el modo de procesamiento habitual para la producción de espumas moldeadas flexibles de poliuretano en el

- 5 procedimiento de espumación en frío según el procedimiento de una sola etapa se hacen reaccionar entre sí las sustancias de uso expuestas en los ejemplos de la siguiente tabla 1. La mezcla de reacción se introdujo en un molde metálico calentado hasta 60°C de 9,7 l de volumen y se desmoldeó tras 4 min. La cantidad de uso de las materias primas se seleccionó de tal manera que se obtuvo como resultado una densidad de pieza moldeada calculada de aproximadamente 51 kg/m³. En la tabla 1 se indica la densidad de pieza moldeada obtenida realmente, que se determinó según la norma DIN EN ISO 3386-1-98.

Tabla 1: Producción y evaluación de las espumas moldeadas flexibles de poliuretano

		1 (Ej. comp.)	2 (Ej. comp.)	3	4 (Ej. comp.)
A1-1	[p. peso]	94,03	94,03	94,03	94,03
B2-1					4,74
A1-2					0,44
Agua	[p. peso]	3,43	3,43	3,43	3,43
A3-1	[p. peso]	0,94	0,94	0,94	0,94
A3-2	[p. peso]	0,38	0,38	0,38	0,38
A3-3	[p. peso]	0,09	0,09	0,09	0,09
A4-1	[p. peso]	1,13	1,13	1,13	1,13
Índice		90	90	90	90
B-1	[MV]			59,19	
B-2	[MV]	59,15			
B-3	[MV]		59,15		
B-4					54,0
Propiedades					
Densidad aparente	[kg/m ³]	51,0	51,5	51,3	51,4
Resistencia a la compresión	[kPa]	7,7	8,0	7,9	6,1
Resistencia a la tracción	[kPa]	115	107	124	109
Alargamiento de rotura	[%]	83,0	80,5	90,0	78,0
DVR 50%	Ct[%]	6,9	7,2	7,1	8,1
DVR 75%	Ct[%]	8,7	9,0	9,6	11,4
HALL	[%]	-9,5	-9,8	-9,3	
Resistencia al desgarro	[N/mm]	0,232	0,258	0,261	
Abreviaturas: Ej. comp. = ejemplo comparativo; p. peso = partes en peso; MV = relación en peso del componente A con respecto al componente B al índice indicado y con respecto a 100 partes en peso de componente A; en el caso de los ejemplos comparativos 1 y 2 se suma el componente B2-1 (éster de poli(ácido ricinoleico) utilizado en la formulación de polioli al componente A y por consiguiente también a la suma de las partes en peso del componente A.					

- 10 Con la espuma moldeada flexible de poliuretano según la invención (ejemplo 3), en la que se procesó el polietercarbonatopolioli en forma de un prepolímero, pudieron producirse espumas moldeadas flexibles de buena calidad de la superficie y con buenas propiedades mecánicas. El ejemplo comparativo 4 es más flexible y presenta una mayor deformación por compresión (DVR) que la espuma moldeada flexible de poliuretano según la invención (ejemplo 3).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de espumas blandas de poliuretano mediante la reacción del componente A que contiene

A1 100 partes en peso de polieterpoliol,

A2 de 0,5 a 25 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1) de agua y/o agentes expansores físicos,

A3 de 0,05 a 10 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1) de adyuvantes y aditivos tales como

a) catalizadores,

b) aditivos tensioactivos,

c) pigmentos o agentes ignífugos,

con prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO (componente B) que contiene uno o varios poliisocianatos (B1) y uno o varios polietercarbonatopolioles (B2), teniendo lugar la preparación a un índice de desde 50 hasta 250.

2. Procedimiento para la preparación de espumas blandas de poliuretano, **caracterizado porque**

(i) en una primera etapa se añaden uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de DMC a una o varias sustancias iniciadoras H-funcionales,

(ii) en una segunda etapa se hacen reaccionar uno o varios poliisocianatos (B1) con polietercarbonatopoliol (B2) que resulta de la etapa (i) para dar un prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO (B), y

(iii) en una tercera etapa tiene lugar la preparación de espumas blandas de poliuretano mediante la reacción del componente A (formulación de poliol) que contiene

A1 100 partes en peso de polieterpoliol,

A2 de 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente de 2 a 5 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1) de agua y/o agentes expansores físicos,

A3 de 0,05 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 4 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1) de adyuvantes y aditivos tales como

d) catalizadores,

e) aditivos tensioactivos,

f) pigmentos o agentes ignífugos,

con el componente B que resulta de la etapa (ii), teniendo lugar la preparación de las espumas blandas de poliuretano a un índice de desde 50 hasta 250.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, estando el componente A libre de polietercarbonatopolioles.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, pudiendo contener el componente A adicionalmente

A4 de 0 a 10 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso del componente A1) de compuestos que presentan átomos de hidrógeno que pueden reaccionar con isocianatos con un peso molecular de 62 - 399.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, usándose como polieterpoliol A1 uno o varios productos de adición de óxido de alquileo de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, usándose como polieterpoliol A1 uno o varios productos de adición de óxido de alquileo que pueden obtenerse mediante la reacción de al menos un compuesto iniciador seleccionado del grupo que consiste en 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 condensados que contienen grupos metilol a partir de formaldehído y fenol, condensados que contienen grupos metilol a partir de formaldehído-melamina, condensados que contienen grupos metilol a partir de formaldehído y urea, con al menos un óxido de alquileo seleccionado del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, usándose como componente B1 al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de 2,4-toluileno, diisocianato de 2,6-toluileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, pudiendo obtenerse el prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO (B) mediante la reacción de
- 5 B1) poliisocianato que consiste en al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno con
B2) uno o varios polietercarbonatopolioles.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, usándose polietercarbonatopoliol (B2) con una funcionalidad OH de desde 2 hasta 6.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, pudiendo obtenerse el polietercarbonatopoliol (B2) mediante la adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de DMC a una o varias sustancias iniciadoras H-funcionales.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, preparándose las espumas blandas de poliuretano como espumas moldeadas en el procedimiento de espumación en frío.
- 15 12. Espumas blandas de poliuretano con una densidad aparente según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de desde $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ hasta $\leq 300 \text{ kg/m}^3$ y una resistencia a la compresión según la norma DIN EN ISO 3386-1-98 en el intervalo de desde $\geq 0,5 \text{ kPa}$ hasta $\leq 20 \text{ kPa}$ (a una deformación del 40 % y 4º ciclo) que pueden obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Procedimiento para la preparación de prepolímeros que contienen grupos uretano y con grupos terminales NCO **caracterizado porque**
- 20 (i) en una primera etapa se añaden uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de DMC a una o varias sustancias iniciadoras H-funcionales, y
(ii) en una segunda etapa se hacen reaccionar uno o varios poliisocianatos (B1) con polietercarbonatopoliol (B2) que resulta de la etapa (i).
- 25 14. Prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO que puede obtenerse mediante la reacción de uno o varios poliisocianatos (B1) con uno o varios polietercarbonatopolioles (B2), **caracterizado porque** el polietercarbonatopoliol (B2) se prepara mediante la adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de DMC a una o varias sustancias iniciadoras H-funcionales.
15. Prepolímero que contiene grupos uretano y con grupos terminales NCO de acuerdo con la reivindicación 14 que puede obtenerse mediante la reacción de
- 30 B1) poliisocianato que consiste en al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno con
B2) uno o varios polietercarbonatopolioles.