



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 545**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **03790810 .0**  
96 Fecha de presentación : **24.07.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1537159**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2005**

54 Título: **Procedimiento para llevar a cabo obtención de espumas blandas de poliuretano que generan pocas emisiones.**

30 Prioridad: **28.08.2002 DE 102 40 186**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.02.2008**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **17.06.2011**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **17.06.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Bauer, Stephan;**  
**Ruppel, Raimund;**  
**Baum, Eva;**  
**Winkler, Jürgen y**  
**Bohres, Edward**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 290 545 T5

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para llevar a cabo obtención de espumas blandas de poliuretano que generan pocas emisiones.

5 El objeto de la invención es un procedimiento para llevar a cabo obtención de espumas blandas en bloque de poliuretano por medio del empleo de poliéteralcoholes a base de materias primas renovables, especialmente a base de aceite de ricino.

Las espumas blandas de poliuretano se emplean en muchos campos industriales, especialmente para la tapicería o para la atenuación del ruido. Su obtención se lleva a cabo usualmente por medio de la reacción de poliisocianatos con compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato, en presencia de agentes propulsores así como, en caso dado, de catalizadores y de productos auxiliares y/o aditivos usuales.

10 El mercado exige, por motivos ecológicos, de manera creciente, espumas a base de materias primas renovables. Tales espumas se preparan, en la mayoría de los casos, por medio del empleo de poliéteroles, que se obtienen por medio de la adición de óxidos de alquileno sobre compuestos procedentes de materias primas renovables.

15 Ejemplos de compuestos procedentes de materias primas renovables son el aceite de ricino, los ácidos polihidrograsos, el ácido ricinoleico, aceites modificados con grupos hidroxilo tales como el aceite de semillas de uva, el aceite de neguilla, el aceite de pipas de calabaza, el aceite de semillas de borraja, el aceite de soja, el aceite de semillas de trigo, el aceite de nabina, el aceite de girasol, el aceite de cacahuete, el aceite de huesos de albaricoque, el aceite de semillas de pistacho, el aceite de almendras, el aceite de oliva, el aceite de coco de macadamia, el aceite de aguacate, el aceite de espinoso amarillo, el aceite de sésamo, el aceite de cáñamo, el aceite de avellana, el aceite de enotera, el aceite de rosas silvestres, el aceite de cañamones, el aceite de cártamo, el  
20 aceite de nueces, con ácidos grasos modificados con grupos hidroxilo y ésteres de ácidos grasos a base del ácido miristoleico, del ácido palmitoleico, del ácido oleico, del ácido vaccénico, del ácido petroselinico, del ácido gadoleico, del ácido erúcico, del ácido nervónico, del ácido linoleico, del ácido  $\alpha$ -linolénico y del ácido  $\gamma$ -linolénico, del ácido estearidónico, del ácido araquidónico, del ácido timnodónico, del ácido clupanodónico, del ácido cervónico. El mayor significado industrial lo tiene en este caso el aceite de ricino.

25 La reacción de los compuestos procedentes de materias primas renovables con los óxidos de alquileno puede ser llevada a cabo de manera usual y conocida. En la mayoría de los casos se mezcla el compuesto de partida con un catalizador y esta mezcla se hace reaccionar con óxidos de alquileno. La adición de los óxidos de alquileno se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, a las condiciones usuales, a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 60 y 180°C, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 90 y 140°C, de manera especial  
30 situadas en el intervalo comprendido entre 100 y 130°C y a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 0 y 20 bares, de manera preferente situadas en el intervalo comprendido entre 0 y 10 bares y, de manera especial, situadas en el intervalo comprendido entre 0 y 5 bares. Como óxidos de alquileno son empleados, de manera preferente, el óxido de etileno, el óxido de propileno o mezclas arbitrarias de estos compuestos.

35 Como catalizadores son empleados, de manera preferente, los compuestos básicos, teniendo el mayor significado industrial el hidróxido de potasio.

Para llevar a cabo la alcoxilación del aceite de ricino se conoce, por la publicación WO 00/44813, la utilización de compuestos de cianuros multimetálicos, que se denominan con frecuencia también catalizadores DMC.

40 Los poliéteroles para llevar a cabo aplicación en las espumas blandas tienen, de manera preferente, un índice de hidroxilo comprendido entre 20 y 100 mg/KOH, con una viscosidad situada en el intervalo comprendido entre 400 y 6.000 mPa·s.

Las espumas blandas de poliuretano, preparadas a partir de poliéteralcoholes, que se obtienen a base de materias primas renovables tales como el aceite de ricino por medio del empleo de catalizadores básicos, presentan propiedades muy malas en lo que se refiere al olor, a las emisiones y a la nebulización.

45 De este modo, durante la obtención de los poliéteroles del aceite de ricino se forman cantidades considerables de ácido ricinoleico cíclico (ácido (R)-(Z)-12-hidroxi-9-octadecenoico).

Este ciclo puede ser eliminado únicamente en parte por medio de un simple arrastre con vapor. Por lo tanto, los poliéteralcoholes, así como las espumas obtenidas a partir de los mismos, presentan emisiones, olor y nebulización. Un empleo de estos poliéteroles para llevar a cabo obtención de espumas blandas para mobiliario y para colchones y/o espumas blandas para aplicaciones en el automóvil no es aceptable en el mercado por este motivo. Se ha impuesto como un método de ensayo consolidado en el mercado la normativa para llevar a cabo ensayo de DaimlerChrysler PB VWL 709: "Análisis por termodesorción de las emisiones volátiles de sustancias volátiles y que pueden ser condensadas procedentes de los materiales del recinto interno de los automóviles".

El valor para las emisiones de los compuestos volátiles se denominarán a continuación como valor VOC (valor VOC = compuestos orgánicos volátiles -Volatile Organic Compounds-). El valor para las emisiones de los compuestos, que pueden ser condensados, se denominará a continuación valor FOG. En las normas de ensayo se ha citado, para las espumas blancas, un valor VOC de 100 ppm y como valor FOG se ha citado como valor considerado como objetivo el de 250 ppm. Estos requisitos, exigidos por la industria del automóvil, son requeridos cada vez más por parte de la industria transformadora de las espumas y por parte de los fabricantes de espumas. Los poliéteroles, a base de materias primas renovables, especialmente del aceite de ricino, preparados por medio de una catálisis básica, tal como por medio de una catálisis con hidróxido de potasio, presentan en la termodesorción un valor VOC y un valor FOG, que se encuentran por encima de los citados valores considerados como objetivos. Los ésteres de los ácidos grasos cíclicos contribuyen en este caso esencialmente a los elevados valores VOC y FOG.

Por otra parte, constituye un inconveniente el que las espumas blandas de poliuretano, que se obtienen a partir de poliéteralcoholes de materias primas renovables, presentan con frecuencia fisuras o únicamente una baja proporción de celdillas abiertas. La posibilidad de llevar a cabo modificaciones en las recetas, que se denomina con frecuencia margen de transformación, está limitada cuando se utilizan estos compuestos.

Constituye un inconveniente, además, el que las espumas blandas de poliuretano, que se obtienen a partir de poliéteralcoholes de materias primas renovables, presentan una mala deformación residual a la presión. En el caso de las espumas blandas en forma de bloque, la deformación residual a la presión, determinada de conformidad con la norma DIN EN 3386 se encuentra por encima del 7 % y tras el envejecimiento, de conformidad con la norma DIN EN ISO 2440, se encuentra por encima del 10 %.

De manera sorprendente, se ha encontrado que no se presentan los inconvenientes citados en el caso de los poliéteralcoholes, que se han preparado por medio de la adición de óxidos de alquileo sobre compuestos procedentes de materias primas renovables, con empleo de catalizadores DMC. En este caso no fue necesario someter a un arrastre con vapor a los poliéteralcoholes después de su obtención.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para llevar a cabo obtención de espumas blandas en bloque de poliuretano, que generan pocas emisiones, con un olor disminuido y con una nebulización disminuida, con una deformación residual a la presión, tras el envejecimiento, de un 10 % como máximo de conformidad con la norma DIN EN ISO 2440, por medio de la reacción de

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

caracterizado porque como compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato b), son empleados poliéteralcoholes, que han sido preparados por medio de la adición de óxidos de alquileo sobre aceite de ricino, con empleo de catalizadores DMC.

El objeto de la invención está constituido, también, por las espumas blandas en bloque, que generan pocas emisiones, obtenidas de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención. De manera preferente, estas espumas presentan un valor VOC máximo de 100, de manera preferente de 50 y, de forma muy especialmente preferente, presentan un valor por debajo de 20 ppm, y un valor FOG máximo de 200, de manera preferente de 100 y, de forma muy especialmente preferente, situado por debajo de 50 ppm, provocado respectivamente por los componentes del poliálcool empleado de conformidad con la invención en el poliuretano. Los citados valores se determinan de conformidad con la normativa para llevar a cabo ensayo de DaimlerChrysler PB VWL 709: "Análisis por termodesorción de las emisiones volátiles de sustancias volátiles y que pueden ser condensadas procedentes de los materiales del recinto interno de los automóviles". Por otra parte, las espumas blandas en bloque, obtenidas de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención, presentan un valor de olor máximo del poliéterol, de conformidad con la invención, menor o igual que 2,0, de manera preferente menor o igual que 1,7. La normativa para llevar a cabo ensayo del valor de olor ha sido dada más adelante.

Por otra parte, el objeto de la invención está constituido por el empleo de las espumas blandas en bloque de poliuretano, de conformidad con la reivindicación 2, para el empleo en recintos internos de vehículos automóviles.

De igual modo, el objeto de la invención está constituido por el empleo de las espumas blandas en bloque de poliuretano, de conformidad con la reivindicación 2, para el empleo en la obtención de muebles y de colchones.

De manera preferente, los poliéteralcoholes, empleados de conformidad con la invención, que se han preparado por medio de la adición de óxidos de alquileo sobre aceite de ricino con el empleo de catalizadores DMC, presentan un peso molecular medio situado en el intervalo comprendido entre 400 y 20.000 mgOH/g, de manera preferente

situado en el intervalo comprendido entre 1.000 y 8.000 g/mol.

De manera preferente, los productos procedentes de la adición de los óxidos de alquileo sobre el aceite de ricino, con empleo de catalizadores DMC, presentan un contenido en ésteres cíclicos de ácidos grasos de 50 ppm como máximo, de manera preferente de 10 ppm como máximo.

- 5 La obtención, de conformidad con la invención, de los poliéteralcoholes se lleva a cabo, como se ha indicado, adicionándose óxidos de alquileo por medio del empleo de catalizadores DMC sobre sustancias H-funcionales.

Los catalizadores DMC son conocidos en general y han sido descritos por ejemplo en las publicaciones EP 654 302, EP 862 947, WO 99/16775, WO 00/74845, WO 00/74843 y WO 00/74844.

- 10 Como óxidos de alquileo pueden ser empleados todos los óxidos de alquileo conocidos, por ejemplo el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de butileno, el óxido de estireno. De manera especial son empleados como óxidos de alquileo el óxido de etileno, el óxido de propileno y las mezclas formadas por los compuestos citados.

- 15 La adición de los óxidos de alquileo durante la obtención de los poliéteralcoholes, utilizados para llevar a cabo procedimiento de conformidad con la invención, puede ser llevada a cabo de conformidad con procedimientos en sí conocidos. De este modo, es posible emplear para llevar a cabo obtención de los poliéteralcoholes únicamente un óxido de alquileo. Cuando se utilicen varios óxidos de alquileo es posible una denominada adición en forma de bloques, en la cual los óxidos de alquileo se adicionan individualmente de manera sucesiva, o una denominada adición estadística, en la cual los óxidos de alquileo se dosifican conjuntamente. También, durante la obtención de los poliéteralcoholes es posible incorporar en la cadena de poliéter tanto segmentos en forma de bloques como, también, segmentos estadísticos.

- 20 De manera preferente, para llevar a cabo obtención de las espumas blandas en bloque de poliuretano, son empleados poliéteralcoholes que presenten un elevado contenido en grupos hidroxilos secundarios, y un contenido en unidades de óxido de etileno en la cadena de poliéter de un 30 % en peso, como máximo, con referencia al peso del poliéteralcohol. De manera preferente, estos poliéteralcoholes tienen en el extremo de las cadenas un bloque de óxido de propileno.

- 25 En una forma especial de realización de la adición de mezclas formadas por, al menos, dos óxidos de alquileo, la proporción mutua entre los óxidos de alquileo puede ser modificada durante la adición, como se ha descrito en la publicación DE 199 60 148 A1.

- 30 La adición de los óxidos de alquileo se lleva a cabo a las condiciones usuales, a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 60 y 180°C, de manera preferente situadas en el intervalo comprendido entre 90 y 140°C, de manera especial situadas en el intervalo comprendido entre 100 y 130°C y a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 0 y 20 bares, de manera preferente situadas en el intervalo comprendido entre 0 y 10 bares y, de manera especial, situadas en el intervalo comprendido entre 0 y 5 bares. La mezcla formada por la sustancia de partida y el catalizador DMC puede ser tratada por medio de un arrastre con vapor como paso previo al inicio de la alcoxilación, de conformidad con las enseñanzas de la publicación WO 98/52689.

- 35 En otra forma de realización, descrita por ejemplo en la publicación DD 203734/735, se dosificará, junto a los óxidos de alquileo, durante la síntesis uno o varios alcoholes de partida, que pueden ser idénticos a los que se han dispuesto de antemano o que pueden ser diferentes de éstos.

- 40 Una vez concluida la adición de los óxidos de alquileo se elaborará el poliéteralcohol de conformidad con procedimientos usuales, eliminándose los óxidos de alquileo no transformados así como los componentes fácilmente volátiles, usualmente por medio de una destilación, de un arrastre con vapor de agua o de un arrastre con gas y/o por medio de otros métodos para llevar a cabo la desodorización. En caso necesario puede verificarse también una filtración.

La obtención de las espumas blandas en bloque de poliuretano, de conformidad con la invención, puede ser llevada a cabo también de conformidad con los procedimientos usuales y conocidos.

- 45 Con respecto a los compuestos de partida, que son empleados en el procedimiento de conformidad con la invención, debe ser indicado, en particular, lo siguiente:

- 50 Como poliisocianatos a) podrán emplearse, para llevar a cabo procedimiento de conformidad con la invención, todos los isocianatos con dos o más grupos isocianato en la molécula. En este caso pueden ser empleados tanto isocianatos alifáticos, tales como el hexametildiisocianato (HDI) o el isoforonadiisocianato (IPDI), o, de manera preferente, los isocianatos aromáticos, tales como el toluilendiisocianato (TDI), el difenilmetanodiisocianato (MDI) o mezclas formadas por difenilmetanodiisocianato y por polimetilenoipolifenilenoisocianatos (MDI en bruto), de

manera preferente el TDI y el MDI, de forma especialmente preferente el TDI. También es posible emplear isocianatos que hayan sido modificados por medio de la incorporación de grupos uretano, uretodiona, isocianurato, alofanato, uretonimina y por medio de otros grupos, que se denominan isocianatos modificados. Los polímeros preferentes son los prepolímeros MDI con un contenido en NCO comprendido entre un 20 y un 35 % o bien sus mezclas con polimetileno-poliisocianatos (MDI en bruto).

Los poliéteralcoholes b), que son empleados de conformidad con la invención, que se obtienen por medio de la adición de óxidos de alquileo sobre aceite de ricino, con empleo de catalizadores DMC, pueden ser empleados solos o en combinación con otros compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno activos frente a los grupos isocianato.

Como compuesto con, al menos, dos átomos de hidrógeno activos b), que pueden ser empleados junto con los poliéteralcoholes, empleados de conformidad con la invención, entran en consideración especialmente los poliéteralcoholes y, de manera preferente, los poliéteralcoholes con una funcionalidad situada en el intervalo comprendido entre 2 y 16, de manera especial situada en el intervalo comprendido entre 2 y 8, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 2 y 4 y con un peso molecular  $M_w$  situado en el intervalo comprendido entre 400 y 20.000 g/mol, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 1.000 y 8.000 g/mol.

Los poliéteralcoholes, que se emplean, en caso dado, junto con los poliéteralcoholes, empleados de conformidad con la invención, pueden ser preparadas de conformidad con procedimientos conocidos, en la mayoría de los casos por medio de la adición catalítica de óxidos de alquileo, de manera preferente de óxido de etileno y/o de óxido de propileno, sobre sustancias H-funcionales, o por medio de una condensación de tetrahidrofurano. Como sustancias H-funcionales se emplearán especialmente los alcoholes y/o las aminas polifuncionales. De manera preferente se emplearán el agua, los alcoholes divalentes, por ejemplo el etilenglicol, el propilenglicol, o los butanodiolos, los alcoholes trivalentes, por ejemplo la glicerina o el trimetilolpropano, así como alcoholes de valencia superior tales como la pentaeritritol, los alcoholes sacáricos, por ejemplo la sucrosa, la glucosa o la sorbita. Las aminas que son empleadas de manera preferente son las aminas alifáticas con hasta 10 átomos de carbono inclusive, por ejemplo la etilendiamina, la dietilentriamina, la propilendiamina, así como los aminoalcoholes, tales como la etanolamina o la dietanolamina. Como óxidos de alquileo son empleados, de manera preferente, el óxido de etileno y/o el óxido de propileno, adicionándose con frecuencia sobre el extremo de la cadena un bloque de óxido de etileno en el caso de los poliéteralcoholes que se utilizan para llevar a cabo la obtención de espumas blandas de poliuretano. Como catalizadores en la adición de los óxidos de alquileo se emplearán, especialmente, compuestos básicos, teniendo el mayor significado industrial en este caso el hidróxido de potasio. Cuando el contenido en componentes insaturados en los poliéteralcoholes deba ser bajo, podrán ser empleados como catalizadores para llevar a cabo la obtención de estos poliéteralcoholes también catalizadores DMC.

Para determinados campos de aplicación, de manera especial para aumentar la dureza de las espumas blandas en bloque de poliuretano, pueden ser empleados simultáneamente, también, los denominados polioles modificados con polímeros. Tales polioles pueden prepararse, por ejemplo, por medio de la polimerización in situ de monómeros etilénicamente insaturados, de manera preferente del estireno y/o del acrilonitrilo, en poliéteralcoholes. A los poliéteralcoholes modificados con polímeros pertenecen también los poliéteralcoholes que contengan dispersiones de poliurea, que se obtienen de manera preferente por medio de la reacción de aminas con isocianatos en polioles.

De manera preferente, son empleados poliéteralcoholes difuncionales y/o trifuncionales para llevar a cabo la obtención de las espumas blandas en bloque de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención, que presenten grupos hidroxilo secundarios, de manera preferente en una proporción mayor que el 90 %, de manera especial aquellos con un bloque de óxido de propileno o con un bloque estadístico de óxido de propileno y de óxido de etileno en el extremo de las cadenas o aquellos que estén basados únicamente en un bloque de óxido de propileno.

Del mismo modo, a los compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno activos b) pertenecen los agentes prolongadores de las cadenas y los agentes reticulantes. Como agentes prolongadores de las cadenas y como agentes reticulantes son empleados, de manera preferente, los alcoholes difuncionales y trifuncionales con pesos moleculares comprendidos entre 62 y 800 g/mol, de manera especial con pesos moleculares situados en el intervalo comprendido entre 60 y 200 g/mol. Son ejemplos el etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el dipropilenglicol, el tripilenglicol, los óxidos de polipropileno y de polietileno de bajo peso molecular, tal como el producto Lupranol® 1200, el butanodiol-1,4, la glicerina o el trimetilolpropano. Como agentes reticulantes pueden emplearse, también, las diaminas, la sorbita, la glicerina, las alcanolaminas. De manera preferente, cuando se utilicen agentes prolongadores de las cadenas y agentes reticulantes, su cantidad será de hasta un 5 % en peso, inclusive, referido al peso de los compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno activos.

El procedimiento, de conformidad con la invención, se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, en presencia de activadores, por ejemplo de aminas terciarias o de compuestos metálicos orgánicos, especialmente de compuestos del estaño. Como compuestos del estaño son empleadas, de manera preferente, las sales divalentes del estaño de ácidos grasos tales como el dioctoato de estaño y los compuestos organoestánicos tal como el dilaurato de

dibutilestaño.

De manera preferente, se empleará agua como agente propulsor c) para llevar a cabo la obtención de las espumas blandas en bloque de poliuretano, que reacciona con los grupos isocianato con liberación de dióxido de carbono. De manera preferente se empleará el agua en una cantidad situada en el intervalo comprendida entre un 0,5 y un 6 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 1,5 y un 5,0 % en peso. Junto con el agua o como substituyentes del mismo, pueden emplearse, también, agentes propulsores de acción física, por ejemplo el dióxido de carbono, los hidrocarburos, tales como el n-, el iso- o el ciclopentano, el ciclohexano o los hidrocarburos halogenados, tales como el tetraflúoretano, el pentaflúorpropano, el heptaflúorpropano, el pentaflúorbutano, el hexaflúorbutano o el dicloromonofluoretano. La cantidad del agente propulsor físico se encuentra situada en este caso, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre un 1 y un 15 % en peso, de manera especial está situada en el intervalo comprendido entre un 1 y un 10 % en peso, la cantidad de agua se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre un 0,5 y un 10 % en peso, de manera especial está situada en el intervalo comprendido entre un 1 y un 5 % en peso. Entre los agentes propulsores físicos es preferente el dióxido de carbono, que es empleado preferentemente en combinación con agua.

De manera usual, para llevar a cabo obtención de las espumas blandas en bloque de poliuretano, de conformidad con la invención, pueden ser empleados también estabilizantes así como productos auxiliares y/o aditivos.

Como estabilizantes entran en consideración, ante todo, los poliétersiloxanos, de manera preferente los poliétersiloxanos solubles en agua. Estos compuestos están constituidos, en general, de tal manera, que está enlazado un copolímero de cadena larga constituido por óxido de etileno y por óxido de propileno, con un resto de polidimetilsiloxano. Otros estabilizantes de la espuma han sido descritos en las publicaciones US-A-2,834,748, 2 917 480 así como en la publicación US-A-3,629,308.

La reacción se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de productos auxiliares y/o aditivos tales como productos de carga, reguladores de las celdillas, compuestos tensioactivos y/o agentes protectores contra la llama. Los agentes protectores contra la llama preferentes son los agentes protectores contra la llama líquidos a base de halógeno-fósforo, como el fosfato de tricloropropilo, el fosfato de tricloroetilo y los agentes protectores contra la llama exentos de halógeno tal como el producto Exolit® OP 560 (Clariant International Ltd).

Otros datos relativos a los productos de partida, a los catalizadores así como a los productos auxiliares y aditivos, empleados, se encuentran, por ejemplo, en la publicación Kunststoff-Handbuch, tomo 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.

Para llevar a cabo la obtención de los poliuretanos, de conformidad con la invención, se hacen reaccionar los poliisocianatos orgánicos con los compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno activos, en presencia de los agentes propulsores citados, así como, en caso dado, de los catalizadores y de los productos auxiliares y/o aditivos.

Durante la obtención de los poliuretanos, de conformidad con la invención, se combinarán el isocianato y los componentes polioliol al menos en una cantidad tal, que la relación entre los equivalentes de los grupos isocianato y la suma de los átomos de hidrógeno activos se encuentre situada en el intervalo comprendido entre 0,7 y 1,25, de manera preferente, está situada en el intervalo comprendido entre 0,8 y 1,2.

Las espumas pueden ser obtenidas por medio de la aplicación continua de la mezcla de la reacción sobre cintas transportadoras para llevar a cabo generación de bloques de espuma.

Las espumas blandas en bloque pueden ser espumadas en instalaciones discontinuas o en instalaciones continuas tal como, por ejemplo, de conformidad con los procedimientos Planiblock, Maxfoam, Draka-Petzetakis y de conformidad con el procedimiento Vertifoam.

Las espumas blandas en bloque de poliuretano, obtenidas de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención, se caracterizan, con respecto a productos por lo demás idénticos, en los cuales se han preparado los poliéteralcoholes, empleados de conformidad con la invención, a partir de materias primas renovables por medio de catalizadores básicos, por un olor claramente menor, por valores de nebulización claramente menores así como por una formación de fisuras significativamente menor, así como por una deformación residual a la presión mejorada, antes y después del envejecimiento. Por otra parte, las espumas blandas en bloque, de conformidad con la invención, presentan una elevada proporción de celdillas abiertas, lo cual se pone de manifiesto, por ejemplo, por medio de una elevada permeabilidad al aire.

La invención se explicará con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

**Ejemplos**

**Obtención de los poliéteralcoholes con catálisis DMC**

5 Los valores característicos siguientes han sido determinados de conformidad con las normas citadas, de conformidad con procedimientos de ensayo o bien de conformidad con métodos de medición propios:

Contenido en agua en % en peso:	DIN 51777
Índice de hidroxilo en mg de KOH/g	DIN 53240
Índice de acidez en mg de KOH/g	DIN EN ISO 3682
Viscosidad (25°C): en mPa·s	DIN 51 550
Índice de color Pt/Co:	DIN ISO 6271
Alcalinidad en ppm:	valoración volumétrica
M <sub>w</sub> en g/mol:	peso molecular promedio en peso, determinado con ayuda de la permeación de gel
Polidispersidad D = M <sub>w</sub> /M <sub>N</sub>	determinada por medio de la permeación de gel
Olor:	procedimiento de ensayo PPU 03/ 03-04 del 15.02.2002

**Determinación del olor de conformidad con el procedimiento de ensayo PPU 03/03-04 del 15.01.2001**

10 Se disponen en una botella de vidrio seca, nueva (250 ml) con cierre de rosca, por medio de una pesada por diferencia, 100 g del poliéterol a ser ensayado. La determinación del olor se lleva a cabo a 25°C. Como paso previo a la apertura de la botella de vidrio ésta se pone momentáneamente boca abajo. Tras el ensayo del olor organoléptico se vuelve a cerrar herméticamente la botella de vidrio. El ensayo siguiente debe ser llevado a cabo sólo al cabo de 15 minutos. La evaluación se lleva a cabo, en total por 5 voluntarios nominados de manera fija. La evaluación del olor se llevó a cabo con la siguiente evaluación:'

Nota 1,0	- ausencia de olor
Nota 1,3	- olor ligeramente detectable
Nota 1,5	- olor agradable, detectable
Nota 1,7	- olor agradable, ligeramente picante
Nota 2,0	- olor ligeramente desagradable
Nota 3,0	- olor desagradable
Nota 4,0	- huele intensamente
Nota 5,0	- apesta

15 Tras la evaluación del olor, el examinador determinará y documentará la evaluación del olor de acuerdo con una decisión por mayoría. Cuando no pueda fijarse una decisión por mayoría, se repetirá la evaluación del olor en otro momento posterior. En el caso de una evaluación del olor organoléptica, limitada, por parte del examinador, tal como en el caso de estornudos, etc., se llevará a cabo el examen por parte de otro examinador nominado.

**Ejemplo 1**

5 Se combinan 8.750 g de aceite de ricino (calidad DAB de la firma Alberdingk Boley, índice de hidroxilo 160 mg de KOH/g) en un reactor de cuba con agitador de 20 litros, con 50 g de una suspensión al 5,97 % de un hexacianocobaltato de cinc (lo que corresponde a 150 ppm de catalizador DMC, referido al producto a ser obtenido) y se elimina el agua a 120°C y a un vacío de 40 mbares aproximadamente, hasta que el contenido en agua se encontraba por debajo del 0,02 % en peso. A continuación se dosificaron 400 g de óxido de propileno y se esperó el arranque de la reacción, lo cual puede reconocerse por un aumento momentáneo de la temperatura y por una caída rápida de la presión en el reactor. A continuación se dosificaron, a la misma temperatura, 16.450 g de una mezcla formada por 9.250 g de óxido de propileno y 2.000 g de óxido de etileno en un período de tiempo de 1,5 horas. Una vez que se alcanzó una presión constante en el reactor se eliminaron por destilación, en vacío, los monómeros no convertidos y los otros componentes volátiles y se descargó el producto. El poliéteralcohol no se sometió a una elaboración adicional por medio de una columna de desodorización.

10 El poliéteralcohol incoloro, obtenido, tenía los siguientes datos característicos:

Índice de hidroxilo	70,8 mg de KOH/g
Índice de acidez	0,007 mg de KOH/g
Contenido en agua	0,017 % en peso
Viscosidad (25°C)	610 mPa·s
Índice de color:	72 mg Pt/l
M <sub>w</sub>	2.392 g/mol
Polidispersidad D	1,2208
Olor:	1,9

**Ejemplo 2**

15 Se procedió como en el ejemplo 1, sin embargo se hicieron reaccionar 6.300 g de aceite de ricino DAB con 13.840 g de una mezcla formada por 11.870 g de PO y por 1.970 g de EO. Adicionalmente se sometió al poliéteralcohol a una elaboración a través de una columna de desodorización.

El poliéteralcohol incoloro, obtenido, tenía los siguientes datos característicos:

Índice de hidroxilo	50,9 mg de KOH/g
Índice de acidez	0,007 mg de KOH/g
Contenido en agua	0,012 %
Viscosidad (25°C)	718 mPa·s
Índice de color	85 mg Pt/l
M <sub>w</sub>	3.053 g/mol
Polidispersidad D	1,1625
Olor:	1,5

20

**Ejemplo 3**

Se procedió como en el ejemplo 1, sin embargo se hicieron reaccionar 11.250 g de aceite de ricino DAB con 8.750 g de óxido de propileno. Adicionalmente se sometió al poliéteralcohol a una elaboración a través de una columna de desodorización.

25 El poliéteralcohol incoloro, obtenido, tenía los siguientes datos característicos:

Índice de hidroxilo	91,0 mg de KOH/g
Índice de acidez	0,007 mg de KOH/g
Contenido en agua	0,010 %
Viscosidad(25°C)	597 mPa·s
Índice de color	96 mg Pt/l
M <sub>w</sub>	1.865 g/mol
Polidispersidad D	1,1872
Olor:	1,5

**Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)**

5 Se combinaron 16 kg de aceite de ricino DAB en un reactor de cuba con agitación, de 50 litros, con 60 g de hidróxido de potasio sólido y se agitaron a 110°C durante media hora. Tras el ensayo del contenido en agua se dosificaron 5,1 kg de óxido de propileno de tal manera, que la presión en el reactor no sobrepasase el valor de 7 bares. A continuación se dosificó de nuevo una mezcla formada por 28,6 kg de óxido de propileno y 5,5 kg de óxido de etileno de tal manera, que no se sobrepasase una presión de 7 bares.

10 Al cabo de una fase de reacción final se eliminaron por destilación en vacío los componentes volátiles y los óxidos de alquileno no convertidos y el contenido del reactor se combinó con un 4 % en peso de agua. La mezcla alcalina de la reacción se neutralizó con un 80 % en moles de ácido fosfórico con relación a la cantidad estequiométrica de la alcalinidad y con un 0,1 % en peso de Ambosol y las sales formadas se separaron por medio de una filtración a través de un filtro de fondo profundo.

El poliéteralcohol fue sometido, además, a un tratamiento a través de una columna de desodorización.

El poliéteralcohol incoloro, obtenido, tenía los siguientes datos característicos:

Índice de hidroxilo	51,8 mg de KOH/g
Índice de acidez	0,738 mg de KOH/g
Contenido en agua	0,046 %
Viscosidad(25°C)	593 mPa·s
Índice de color Pt/Co	356
Alcalinidad	22 mg K/kg
M <sub>w</sub>	g/mol (se indicará más adelante)
Polidispersidad D	(se indicará más adelante)
Olor:	1,7

**Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)**

15 Se procedió como en el ejemplo 4, sin embargo se hicieron reaccionar 26,0 kg de aceite de ricino con 17,0 kg de óxido de etileno y con 17,0 kg de óxido de propileno.

El poliéterol no se sometió a una elaboración a través de una columna de desodorización.

El poliéteralcohol incoloro, obtenido, tenía los siguientes datos característicos:

Índice de hidroxilo	82,6 mg de KOH/g
Índice de acidez	0,840 mg de KOH/g
Contenido en agua	0,023 %
Viscosidad (25°C)	535 mPa·s
Índice de color	346

Pt/Co	
Alcalinidad	64 mg K/kg
M <sub>w</sub>	g/mol (se indicará más adelante)
Polidispersidad D	(se indicará más adelante)
Olor:	3,0

Obtención de las espumas blandas de poliuretano Ejemplos 6 a 8 (ejemplos comparativos) y ejemplos 9 a 10

Se hicieron reaccionar los productos de partida, indicados en la tabla 1, en las proporciones cuantitativas indicadas en la tabla 1.

- 5 Todos los componentes, con excepción del isocianato Lupranat® T80A y Desmodur® T65 se combinaron en primer lugar con ayuda de una mezcla intensa, para dar un componente polioli. A continuación se añadieron bajo agitación el producto Lupranat® T80 A y, en caso dado, el producto Desmodur® T65 y la mezcla de la reacción se coló en un molde abierto, en el que se espumó para dar una espuma de poliuretano. Los datos característicos de la espuma obtenida han sido indicados en la tabla 1.
- 10 Los siguientes datos característicos han sido determinados de conformidad con las normas, las indicaciones de trabajo y de ensayo citadas:

Peso específico en kg/m <sup>3</sup>	DIN EN ISO 845
Ácido ricinoleico cíclico VOC en ppm	PB VWL 709
Ácido ricinoleico cíclico FOG en ppm	PB VWL 709
Permeabilidad al aire en dm <sup>3</sup> /min	DIN EN ISO 7231
Dureza por recalado, 40 % de deformación en kPa	DIN EN ISO 2439
Dureza a la penetración, 25 % de deformación	DIN EN ISO 2439
Dureza a la penetración, 40 % de deformación	DIN EN ISO 2439
Dureza a la penetración, 65 % de deformación	DIN EN ISO 2439
Dilatación en % al cabo de	DIN EN ISO 1798
Resistencia a la tracción en kPa	DIN EN ISO 1798
Elasticidad al rebote en %	DIN EN ISO 8307
Deformación residual a la presión en %	DIN EN ISO 3386
Deformación a la compresión en húmedo (Wet-Compression-Set)	Instrucciones de trabajo AA U10-131-041 del 06.02.02

La determinación de la deformación a la compresión en húmedo se llevó a cabo de conformidad con las instrucciones de trabajo AA U10-131-041 del 06.02.02:

- 15 Se determina por medio de correderas de cuchillas o bien de palpadores de cuchillas en un punto previamente marcado, de las probetas de espuma con unas dimensiones de 50 mm x 50 mm x 25 mm. A continuación se disponen las probetas entre dos placas de compresión y se comprimen por medio de un dispositivo de compresión hasta la altura por medio de pieza distanciadoras de 7,5 mm.
- 20 Inmediatamente después de la compresión se inicia el almacenamiento en el armario climatizado a 50°C y con una humedad relativa del aire del 95 %. Al cabo de 22 horas se retiran del dispositivo de compresión las probetas de espuma durante un corto período de tiempo y se almacenan provisionalmente en clima normal durante 30 minutos sobre una superficie con baja conductibilidad térmica (bandeja). A continuación se determina la altura residual en los

puntos marcados con el mismo dispositivo de medición.

La deformación a la compresión en húmedo (Wet-Compression-Set) se refiere a la deformación y se calcula de la manera siguiente:

$$\text{Resistencia a la compresión en húmedo} = \frac{h_0 - h_R}{h_0 - 7,5 \text{ mm}} \times 100 \text{ en } \%$$

5  $h_0$  es la altura original en mm

$h_R$  es la altura residual de la probeta en mm

**Tabla 1**

	Índice de OH	Ejp. 6	Ejp. 7	Ejp. 8	Ejp. 9	Ejp. 10
		(V)	(V)	(V)		
Lupranol® 2080					50,00	
Poliéter, según el ejemplo 5	82,6	100,00				
Poliéter, según el ejemplo 4	51,8		100,00	100,00		
Poliéter, según el ejemplo 3	91,0				50,00	
Poliéter, según el ejemplo 1	70,8					100,00
Tegoamin® B4900	0	1,40	0,80	0,80	1,20	1,20
Niax® A1	560	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Dabco® 33LV	425,8	0,15	0,15	0,15	0,20	0,20
Kosmos® 29	0	0,23	0,20	0,23	0,23	0,30
Agua (adicional)	6233	3,70	2,00	2,00	3,80	3,80
Lupranat® T80A – índice			110		112	112
Lupranat® T80A : Desmodur® T65 1:1 – índice		113		113		
Observaciones				fisurado		
Tiempo de iniciación en s		13	8	9	12	17
Tiempo de fraguado en s		75	105	100	90	90
Tiempo de ascenso en s		85	120	120	95	100
Permeabilidad al aire en dm <sup>3</sup> /min		69	48		132	144
Ácido ricinoleico cíclico <b>VOC</b> en ppm		<b>82</b>	<b>105</b>		<b>0</b>	<b>0</b>
Ácido ricinoleico cíclico <b>FOG</b> en ppm		<b>3239</b>	<b>354</b>		<b>0</b>	<b>0</b>
Peso específico en kg/m <sup>3</sup>		25,3	43,7		25,9	25,5
Resistencia a la tracción en kPa		71	55		80	82
Dilatación en %		76	139		80	90
Dureza al recalado, 40 % de deformación en kPa		4,7	2,7		4,5	4,1
Deformación residual a la presión en %		8,8	6,5		3,1	3,0
Deformación a la compresión en húmedo		25,3	23,2		6,9	7,0
Elasticidad al rebote en %		26	45		45	42
Dureza a la penetración, 25 % de deformación		172	73		144	116
Dureza a la penetración, 40 % de deformación		249	108		180	147
Dureza a la penetración, 65 % de deformación		513	248		353	292

<b>Almacenamiento húmedo en caliente</b> Según la norma DIN EN ISO 2240				
Dureza al recalado, 40 % de deformación en kPa	2,5	1,6	3,1	3,0
Resistencia a la tracción en kPa	65	35	88	90
Dilatación en %	70	130	140	143
Deformación residual a la presión en %	18,3	12,4	3,0	3,1
<p>Explicaciones de la tabla</p> <p>Lupranol<sup>®</sup> 2080 poliéterol con un índice de hidroxilo de 48 mg de KOH/g y con una viscosidad de 540 mPa·s (BASF Aktiengesellschaft)</p> <p>Dabco<sup>®</sup> 33 LV: 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano (33 %) en dipropilenglicol (67 %) (Air Products and Chemicals, Inc.)</p> <p>Niax<sup>®</sup> A1: bis-(2-dimetilaminoetil)éter (70 %) en dipropilenglicol (30 %) (Crompton Corporation)</p> <p>Kosmos<sup>®</sup> 29: sal de estaño-II del ácido etilhexanoico (Degussa AG)</p> <p>Tegostab<sup>®</sup> B 4900: estabilizante de la silicona (Degussa AG)</p> <p>Lupranat<sup>®</sup> T80: mezcla de 2,4-/2,6-toluidiisocianato en la relación 80:20 (BASF Aktiengesellschaft)</p> <p>Desmodur<sup>®</sup> T65: mezcla de 2,4-/2,6-toluidiisocianato en la relación 65:35 (BAYER AG)</p>				

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la obtención de espumas blandas en bloque de poliuretano, que generan pocas emisiones, con una deformación residual a la presión, tras el envejecimiento, de un 10 % como máximo de conformidad con la norma DIN EN ISO 2440, por medio de la reacción de

a) poliisocianatos con

5 b) compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato,

caracterizado porque se emplean como compuestos b) poliéteralcoholes, que se obtienen por medio de la adición de óxidos de alquileo sobre aceite de ricino, con empleo de catalizadores DMC.

2. Espumas blandas en bloque de poliuretano, que generan pocas emisiones, que pueden ser obtenidas según la reivindicación 1.

10 3. Empleo de las espumas blandas en bloque de poliuretano según la reivindicación 2 en los recintos internos de los vehículos automóviles.

4. Empleo de las espumas blandas en bloque de poliuretano según la reivindicación 2 en muebles y colchones.