



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 290**

51 Int. Cl.:
C07C 43/11 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06850588 .2**
96 Fecha de presentación : **18.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1976816**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2008**

54 Título: **Alcoxilación catalizada por base en presencia de compuestos no lineales que contienen polioxietileno.**

30 Prioridad: **22.12.2005 US 315639**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.06.2010

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience L.L.C.**
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741, US

72 Inventor/es: **Haider, Karl, W.;**
Pazos, Jose, F. y
Rodberg, Steven, J.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 341 290 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

Alcoxilación catalizada por base en presencia de compuestos no lineales que contienen polioxietileno.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a polioléteres, y más específicamente a un polioléter de cadena larga que tiene un peso molecular promedio en número superior a aproximadamente 1.200 g/mol y se produce alcoxilando un iniciador en presencia de un catalizador básico que tiene al menos un catión del mismo quelado con un compuesto no lineal que contiene polioxietileno que tiene una funcionalidad de al menos aproximadamente tres.

Antecedentes de la invención

Se sabe desde hace muchos años que los éteres cíclicos complejan fuertemente iones potasio. Los éteres corona fueron descubiertos en los 60 por Charles Pederson y fue galardonado con el Premio Nobel en 1987 por sus esfuerzos. La capacidad de los éteres cíclicos para complejar fuertemente iones metálicos condujo a mucho trabajo científico. Desafortunadamente, debido a la dificultad sintética, el alto coste y la alta toxicidad de estos compuestos, los éteres corona nunca han encontrado una amplia aplicación comercial. Quizás porque los éteres corona fueron descubiertos primero, la mayoría de los expertos en la materia han pasado por alto las fuertes capacidades complejantes poseídas por los poliéteres no cíclicos. Entre las otras ventajas de los poliéteres no cíclicos están la disponibilidad inmediata, el bajo coste y el hecho de que los polímeros y oligómeros de óxido de etileno sean tan no tóxicos como para ser aditivos alimentarios aceptables.

Una solicitud de patente de EE.UU. de cesión común presentada en la fecha de la presente y titulada "Alcoxilación catalizada por base en presencia de compuestos que contienen polioxietileno" (expediente del apoderado nº PO8708, nº de serie de EE.UU. 11/315.517) desvela una dependencia del peso molecular para un aditivo que contiene polioxietileno que actúa de agente quelante en la alcoxilación catalizada por base de poliéteres de cadena larga.

Una segunda solicitud de patente de EE.UU. de cesión común también presentada en la fecha de la presente y titulada "Polioléteres de cadena corta para espuma rígida de poliuretano" (expediente del apoderado nº PO8707, nº de serie de EE.UU. 11/315.513) desvela un aditivo que contiene polioxietileno como agente quelante en la alcoxilación de poliéteres de cadena corta.

Finalmente, una tercera solicitud de patente de EE.UU. de cesión común también presentada en la fecha de la presente y titulada *11/315 667* polioléteres (expediente del apoderado nº PO8706, nº de serie de EE.UU. 11/315.667) desvela un iniciador que contiene polioxietileno como agente quelante en la alcoxilación de poliéteres de cadena larga.

Aunque en la técnica se conoce el concepto de usar compuestos lineales de polioxietileno como polietilenglicoles o "PEG" para potenciar la velocidad de la alcoxilación catalizada por KOH de polioles de cadena larga (véase "Synthesis of Polyether Polyols for Flexible Polyurethane Foams with Complexed Counterion" por Mihail Ionescu, Viorica Zugravu, Ioana Mihatache e Ion Vasile, Cellular Polymers IV. 4ª Conferencia internacional, Shrewsbury, RU, 5-6 de junio de 1997. Artículo 8, 1-8. Editor(es): Buist, J. M.), que nosotros sepamos no hay informes publicados sobre el uso de compuestos no lineales que contienen polioxietileno en la producción de polioléteres de cadena larga, ni de los efectos sobre espumas preparadas con estos polioles no lineales que contienen polioxietileno.

Por tanto, sería deseable proporcionar polioléteres de cadena larga producidos por catálisis básica en presencia de compuestos no lineales que contuvieran polioxietileno y demostrar la utilidad de estos polioles en la preparación de espumas flexibles de poliuretano y poliuretanos no celulares.

50 Resumen de la invención

Por consiguiente, la presente invención proporciona un polioléter de cadena larga que tiene un peso molecular superior a aproximadamente 1.200 g/mol y se produce alcoxilando un iniciador con un óxido de alquileno en presencia de un catalizador básico que tiene al menos un catión del mismo quelado con un compuesto que contiene polioxietileno que tiene una funcionalidad de al menos aproximadamente tres. Los polioles inventivos pueden usarse para proporcionar espumas flexibles de poliuretano.

Estas y otras ventajas y beneficios de la presente invención serán evidentes de la Descripción detallada de la invención a continuación en este documento.

60 Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá ahora para fines de ilustración y no de limitación. Excepto en los ejemplos de operación, o donde se indique de otro modo, todos los números que expresan cantidades, porcentajes, índices de OH, funcionalidades, etc., en la memoria descriptiva deben entenderse como que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Los pesos equivalentes y los pesos moleculares facilitados en este documento son pesos equivalentes promedio en número y pesos moleculares promedio en número respectivamente, a menos que se indique lo contrario.

ES 2 341 290 T3

La presente invención proporciona un polioléter de cadena larga que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1.200 g/mol y se produce alcoxilando un iniciador con un óxido de alquileo en presencia de un catalizador básico que tiene al menos un catión del mismo quelado con un compuesto no lineal que contiene polioxietileno que tiene una funcionalidad de al menos aproximadamente tres.

La presente invención proporciona además un procedimiento para producir un polioléter de cadena larga que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1.200 g/mol implicando el procedimiento alcoxilar un iniciador con un óxido de alquileo en presencia de un catalizador básico que tiene al menos un catión del mismo quelado con un compuesto no lineal que contiene polioxietileno que tiene una funcionalidad de al menos aproximadamente tres.

La presente invención todavía proporciona además una espuma flexible de poliuretano preparada a partir del producto de reacción de al menos un poliisocianato y al menos un polioléter de cadena larga que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1.200 g/mol y se produce alcoxilando un iniciador con un óxido de alquileo en presencia de un catalizador básico que tiene al menos un catión del mismo quelado con un compuesto no lineal que contiene polioxietileno que tiene una funcionalidad de al menos aproximadamente tres, opcionalmente en presencia de al menos uno de agentes de expansión, tensioactivos, agentes reticulantes, agentes extendedores, pigmentos, ignífugos, catalizadores y cargas.

La presente invención también proporciona un procedimiento para producir una espuma flexible de poliuretano que implica hacer reaccionar al menos un poliisocianato y al menos un polioléter de cadena larga que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1.200 g/mol y se produce alcoxilando un iniciador con un óxido de alquileo en presencia de un catalizador básico que tiene al menos un catión del mismo quelado con un compuesto no lineal que contiene polioxietileno que tiene una funcionalidad de al menos aproximadamente tres, opcionalmente en presencia de al menos uno de agentes de expansión, tensioactivos, agentes reticulantes, agentes extendedores, pigmentos, ignífugos, catalizadores y cargas.

Por polioléter "de cadena larga", los inventores en este documento indican un polioléter que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1.200 g/mol, preferentemente de 1.200 a 50.000 g/mol, más preferentemente de 1.200 a 30.000 g/mol, y lo más preferentemente de 1.200 a 8.000 g/mol. El peso molecular de los polioles inventivos pueden estar en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores enumerados.

Los polioléteres de cadena larga de la presente invención se preparan por catálisis básica siendo las condiciones generales familiares para aquellos expertos en la materia. El catalizador básico puede ser cualquier catalizador básico conocido en la técnica, más preferentemente el catalizador básico es uno de hidróxido potásico, hidróxido sódico, hidróxido de bario e hidróxido de cesio, lo más preferentemente el catalizador básico es hidróxido potásico.

Los compuestos de iniciador adecuados incluyen, pero no se limitan a, monooles C_1 - C_{30} , etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, α -metilglucósido, sorbitol, manitol, hidroximetilglucósido, hidroxipropilglucósido, sacarosa, N,N,N',N'-tetraquis[2-hidroxietil o 2-hidroxipropil]etilendiamina, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, hidroquinona, resorcinol y similares. La funcionalidad nominal del iniciador, que se entiende que representa la relación del número total de equivalentes de hidrógenos activos (como se determina por el procedimiento de Zerewitinoff) respecto a moles en la mezcla de iniciador, es de 2 a 8 o más, preferentemente de 2 a 6, y más preferentemente de 2 a 4. La funcionalidad de los iniciadores útiles en la presente invención puede estar en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores enumerados. También puede utilizarse cualquier mezcla de iniciadores monoméricos o sus oligómeros oxialquilados.

Un compuesto no lineal que contiene polioxietileno, tal como una glicerina etoxilada, se añade para quelar al menos uno de los cationes del catalizador básico durante la alcoxilación en el procedimiento de producción de polioléteres de cadena larga inventivos. Este compuesto no lineal que contiene polioxietileno tiene preferentemente una funcionalidad de al menos tres, más preferentemente de 3 a 8. La funcionalidad del compuesto no lineal que contiene polioxietileno puede estar en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores enumerados. El compuesto no lineal que contiene polioxietileno tiene preferentemente un peso molecular inferior a 10.000 g/mol y más preferentemente de 300 g/mol a 1.000 g/mol. El compuesto no lineal que contiene polioxietileno puede tener un peso molecular en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores enumerados.

El compuesto no lineal que contiene polioxietileno se añade preferentemente en una cantidad del 0,5 al 20% en peso, más preferentemente del 1 al 10% en peso, y lo más preferentemente en una cantidad del 2 al 9% en peso basándose los porcentajes en peso en el peso del polioléter de cadena larga. El compuesto no lineal que contiene polioxietileno puede añadirse en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores enumerados.

Los óxidos de alquileo útiles en la alcoxilación del iniciador para producir los polioléteres de cadena larga inventivos incluyen, pero no se limitan a, óxido de etileno, óxido de propileno, oxetano, óxido de 1,2- y 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorhidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno y los óxidos de alquileo superior tales como los óxidos de α -alquileo C_5 - C_{30} . Se prefieren óxido de propileno solo o mezclas de óxido de propileno con óxido de

ES 2 341 290 T3

etileno u otro óxido de alquileno. También pueden usarse otros monómeros polimerizables, por ejemplo, anhídridos y otros monómeros como se desvelan en las patentes de EE.UU. n° 3.404.109, 3.538.043 y 5.145.883 cuyo contenido se incorpora en este documento en su totalidad por referencia a los mismos.

5 Los polioliéteres de cadena larga inventivos pueden hacerse reaccionar preferentemente con un poliisocianato, opcionalmente en presencia de agentes de expansión, tensioactivos, agentes reticulantes, agentes extendedores, pigmentos, ignífugos, catalizadores y cargas para producir espumas flexibles de poliuretano.

10 Los poliisocianatos adecuados son conocidos para aquellos expertos en la materia e incluyen isocianatos sin modificar, poliisocianatos modificados y prepolímeros de isocianato. Tales poliisocianatos orgánicos incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos del tipo descrito, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136. Ejemplos de tales isocianatos incluyen los representados por la fórmula



20 en la que n es un número de 2-5, preferentemente 2-3, y Q es un grupo de hidrocarburo alifático; un grupo de hidrocarburo cicloalifático; un grupo de hidrocarburo aralifático; o un grupo de hidrocarburo aromático.

Ejemplos de isocianatos adecuados incluyen etilendiisocianato; 1,4-tetrametilendiisocianato; 1,6-hexametilendiisocianato; 1,12-dodecanodiisocianato; ciclobutano-1,3-diisocianato; ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, y mezclas de estos isómeros; 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato; memoria de patente alemana 1.202.785 y patente de EE.UU. n° 3.401.190); 2,4- y 2,6-hexahidrotoluendiisocianato y mezclas de estos isómeros; diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato (MDI hidrogenado, o HMDI); 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato; 2,4- y 2,6-toluendiisocianato y mezclas de estos isómeros (TDI); difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato (MDI); difenilmetanodiisocianato polimérico (PMDI), naftileno-1,5-diisocianato; trifenilmetano-4,4',4''-trisisocianato; polifenilpolimetileno-poliisocianatos del tipo que puede obtenerse condensando anilina con formaldehído, seguido por fosgenación (MDI bruto), que se describen, por ejemplo, en los documentos GB 878.430 y GB 848.671; norbornanodiisocianatos tales como se describen en la patente de EE.UU. n° 3.492.330; m- y p-isocianatofenilsulfonilisocianatos del tipo descrito en la patente de EE.UU. n° 3.454.606; arilpoliisocianatos perclorados del tipo descrito, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 3.227.138; poliisocianatos modificados que contienen grupos carbodiimida del tipo descrito en la patente de EE.UU. n° 3.152.162; poliisocianatos modificados que contienen grupos uretano del tipo descrito, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n° 3.394.164 y 3.644.457; poliisocianatos modificados que contienen grupos alofanato del tipo descrito, por ejemplo, en los documentos GB 994.890, BE 761.616, y NL 7.102.524; poliisocianatos modificados que contienen grupos isocianurato del tipo descrito, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 3.002.973, documentos de patente alemanes 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394 y publicaciones para información de solicitud de patente alemana 1.919.034 y 2.004.048; poliisocianatos modificados que contienen grupos urea del tipo descrito en el documento de patente alemana 1.230.778; poliisocianatos que contienen grupos biuret del tipo descrito, por ejemplo, en el documento de patente alemana 1.101.394, las patentes de EE.UU. n° 3.124.605 y 3.201.372 y en el documento GB 889.050; poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización del tipo descrito, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 3.654.106; poliisocianatos que contienen grupos éster del tipo descrito, por ejemplo, en los documentos GB 965.474 y GB 1.072.956, en la patente de EE.UU. n° 3.567.763 y en el documento de patente alemana 1.231.688; productos de reacción de los isocianatos anteriormente mencionados con acetales como se describen en el documento de patente alemana 1.072.385; y poliisocianatos que contienen grupos ácido graso polimérico del tipo descrito en la patente de EE.UU. n° 3.455.883. También es posible usar los residuos de destilación que contienen isocianato que se acumulan en la producción de isocianatos a escala comercial, opcionalmente en disolución en uno o más de los poliisocianatos mencionados anteriormente. Aquellos expertos en la materia reconocerán que también es posible usar mezclas de los poliisocianatos descritos anteriormente. Particularmente preferidos en las espumas de poliuretano de la presente invención son 2,4- y 2,6-toluendiisocianato y mezclas de estos isómeros (TDI).

También pueden emplearse prepolímeros en la preparación de las espumas inventivas. Los prepolímeros pueden prepararse haciendo reaccionar un exceso de poliisocianato orgánico o mezclas de los mismos con una cantidad menor de un compuesto que contiene hidrógeno activo como se determina por la muy conocida prueba de Zerewitinoff como se describe por Kohler en Journal of the American Chemical Society, 49, 3181(1927). Estos compuestos y sus procedimientos de preparación son conocidos para aquellos expertos en la materia. No es crítico el uso de un compuesto de hidrógeno activo específico cualquiera; cualquier compuesto tal puede emplearse en la práctica de la presente invención.

60 Los aditivos adecuados opcionalmente incluidos en las formulaciones formadoras de poliuretano de la presente invención incluyen, por ejemplo, estabilizadores, catalizadores, reguladores de células, inhibidores de la reacción, plastificantes, cargas, agentes reticulantes o extendedores, agentes de expansión, etc.

65 Los estabilizadores que puede considerarse adecuados para el procedimiento de formación de espumas inventivas incluyen, por ejemplo, poliétersiloxanos y preferentemente aquellos que son insolubles en agua. Compuestos tales como estos son generalmente de una estructura tal que un apolímico de cadena relativamente corta de óxido de etileno y óxido de propileno está unido a un residuo de polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n° 2.834.748, 2.917.480 y 3.629.308.

ES 2 341 290 T3

Los catalizadores adecuados para el procedimiento de formación de espumas de la presente invención incluyen aquellos que se conocen en la técnica. Estos catalizadores incluyen, por ejemplo, aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, pentametil-dietilentriamina y homólogos superiores (como se describen en, por ejemplo, los documentos DE-A 2.624.527 y 2.624.528), 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano, N-metil-N'-dimetil-aminoetilpiperazina, bis-(dimetilaminoalquil)piperazinas, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietil-bencilamina, adipato de bis-(N,N-dietilaminoetilo), N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-β-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, aminas monocíclicas y bicíclicas junto con éteres bis-(dialquilamino)alquíflicos tales como éter 2,2-bis-(dimetilaminoetílico).

Otros catalizadores adecuados que pueden usarse en la producción de las espumas de poliuretano inventivas incluyen, por ejemplo, compuestos organometálicos, y particularmente compuestos organoestánnicos. Los compuestos organoestánnicos que pueden considerarse adecuados incluyen aquellos compuestos organoestánnicos que contienen azufre. Tales catalizadores incluyen, por ejemplo, mercaptido de di-n-octilestaño. Otros tipos de catalizadores organoestánnicos adecuados incluyen, preferentemente sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y/o laurato de estaño (II), y compuestos de estaño (IV) tales como, por ejemplo, óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y/o diacetato de dioctilestaño.

El agua se usa preferentemente como el único agente de expansión en las espumas preparadas según la presente invención, aunque pueden usarse agentes de expansión auxiliares tales como, por ejemplo, dióxido de carbono. El agua actúa de expansionante reaccionando con el componente de isocianato para formar químicamente gas dióxido de carbono más un resto de amina que reacciona adicionalmente con el poliisocianato para formar grupos de esqueleto de urea. El agua puede usarse en una cantidad de hasta el 10% en peso. Preferentemente, en la presente invención se usa del 1 al 8% en peso, más preferentemente del 1 al 5% en peso, basado en el peso total de la mezcla reactiva con isocianato, de agua.

Más ejemplos de aditivos adecuados que pueden incluirse opcionalmente en las espumas flexibles de poliuretano de la presente invención puede encontrarse en Kunststoff-Handbuch, volumen VII, editado por Vieweg & Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munich 1993, 3ª ed., pág. 104 a 127, por ejemplo. Los detalles relevantes referentes al uso y modo de acción de estos aditivos se exponen en su interior.

Ejemplos

La presente invención se ilustra adicionalmente, pero no va a limitarse, por los siguientes ejemplos. Se entiende que todas las cantidades facilitadas en "partes" y "porcentajes" son en peso, a menos que se indique lo contrario. Para los ejemplos resumidos a continuación se usaron los siguientes materiales:

Poliol A:	un polioléter basado en glicerina propoxilada que tiene un índice de hidroxilo de 240 mg de KOH/g;
Poliol B:	un iniciador de polioléter basado en glicerina propoxilada que tiene un índice de hidroxilo de 350 mg de KOH/g, contiene 4% en peso de KOH;
Poliol C:	un iniciador de polioléter basado en sorbitol propoxilado que tiene un índice de hidroxilo de 200 mg de KOH/g, contiene 2,2% en peso de KOH;
Poliol D:	un óxido de propileno iniciado con glicerina de nº OH 20 basado en polioliol polimérico trifuncional que contiene 43% de sólidos de estireno-acrilonitrilo y un 20% en peso de tapa de óxido de etileno;
Poliol E:	un óxido de propileno iniciado con glicerina/sorbitol de nº de OH 31,5 (72:28 partes en peso) basado en polioléter que tiene 18% en peso de tapa de óxido de etileno;
PEG-400:	un polietilenglicol de MW 400 terminado con dihidroxi disponible comercialmente de Aldrich Chemical Company;
TPEG-990:	una glicerina etoxilada de MW 990 terminada con trihidroxi disponible comercialmente de Dow Chemical;
DEOA:	dietanolamina;
DC 5043:	un tensioactivo de silicona disponible de Dow Corning;
NtAX A 1:	catalizadores de bis(2-(dimetilamino)etil)éteruretano disponible de OSi Specialties;
NIAX A 33:	catalizador para uretanos de octoato estannoso disponible de OSi Specialties; y
MONDUR TD-80:	una mezcla de isómeros 2,4- y 2,6-toluendiisocianato disponible de Bayer MaterialScience LLC.

ES 2 341 290 T3

Ejemplo C-1

En este ejemplo comparativo se cargaron polioliol A (190 g) y KOH acuoso al 50% (4,74 g) a un reactor de polioliéter de un litro. La mezcla se sometió a arrastre durante 30 minutos a vacío (-0,5 psia (-3,4 kPa)) con una purga de nitrógeno a 110°C para eliminar el agua. Se detuvo la purga de nitrógeno y se cerró la válvula de vacío al reactor bloqueándose así el vacío (0,5 psia (3,4 kPa)) en el reactor. Se alimentó óxido de propileno (300 g) al reactor usando un bucle de retroalimentación de presión para controlar la velocidad de alimentación con el fin de mantener 50 psia (347,7 kPa) de presión en el reactor durante todo el procedimiento. Se registró el tiempo requerido para añadir el óxido de propileno y se usó para determinar la velocidad de alimentación absoluta (g/min).

Ejemplos 2-5

Se usó el siguiente procedimiento; véase la Tabla I para detalles y pesos de lote para los ejemplos individuales. Polioliol A. Se cargaron KOH acuoso al 50% (4,68 g) y o PEG-400 o TPEG-990 (véase la Tabla I) a un reactor de polioliéter de un litro. La mezcla se sometió a arrastre durante 30 minutos a vacío (-0,5 psia (-3,4 kPa)) con una purga de nitrógeno a 110°C para eliminar el agua. Se detuvo la purga de nitrógeno y se cerró la válvula de vacío al reactor bloqueándose así el vacío (0,5 psia (3,4 kPa)) en el reactor. Se alimentó óxido de propileno (300 g) al reactor usando un bucle de retroalimentación de presión para controlar la velocidad de alimentación con el fin de mantener 50 psia (347,7 kPa) de presión en el reactor durante todo el procedimiento. Se registró el tiempo requerido para añadir el óxido de propileno y se usó para determinar la velocidad de alimentación absoluta (g/min).

TABLA I

	C-1	C-2	Ej. 3	C-4	Ej. 5
Polioliol A	190	169	169	140	140
PEG-400 (g)	-	14		43	
TPEG-990			14		43
Óxido de propileno (g)	300	300	300	300	300
Contenido de polioxietileno lineal (% en peso)	-	2,9	-	8,8	-
Contenido de polioxietileno no lineal (% en peso)	-	-	2,9	-	8,8
Tiempo de adición de OP (min)	211	180	197	140	147
Velocidad de adición de OP (g/min)	1,43	1,67	1,52	2,14	2,04
Velocidad relativa de adición de OP	1,0	1,17	1,06	1,50	1,43

Las velocidades de alimentación para los ejemplos preparados con los aditivos no lineales que contienen polioxietileno (Ej. 3 y 5) se muestran junto con el Ejemplo comparativo C-1 (preparado sin un aditivo que contiene polioxietileno) en la Tabla I. Además, se muestran los Ejemplos comparativos C-2 y C-4 en los que se usó un aditivo lineal que contiene polioxietileno al mismo nivel que el aditivo no lineal que contiene polioxietileno de la invención. Como puede apreciarse mediante referencia a la Tabla I, se encontró que la velocidad de la reacción de propoxilación catalizada por KOH a 110°C podría acelerarse aproximadamente el 43% con la incorporación de aproximadamente el 9% en peso de aditivo no lineal que contiene polioxietileno, TPEG-990 y aproximadamente el 6% con aproximadamente el 3% en peso de TPEG-990. Aunque hay que reconocer que se lograron velocidades de alcoxilación más altas bajo las mismas condiciones con los aditivos lineales que contienen polioxietileno (Ejemplos comparativos G2 y C-4), la aceleración observada con el aditivo no lineal que contiene polioxietileno de la invención es no obstante significativa.

Basándose en estos resultados, el concepto inventivo se extendió a la síntesis de un triol de espuma moldeada tapada con óxido de etileno análogo al polioliol E que posteriormente se usó para preparar una espuma flexible de poliuretano. Los siguientes ejemplos demuestran que los polioles preparados usando un aditivo no lineal que contiene polioxietileno pueden usarse para preparar espumas flexibles de poliuretano sin perjuicio para las propiedades de la espuma.

Ejemplo C-6

En un reactor de polioliéter de cinco galones (diecinueve litros) se preparó una mezcla de inicio a partir de 60% de polioliol B y 40% de polioliol C. Esta mezcla de inicio se sometió a arrastre a vacío (-0,5 psia (-3,4 kPa)) a 105°C a la vez que se permitía que el nitrógeno fluyera por el reactor. Después de treinta minutos, la alimentación de nitrógeno se detuvo y se cerró la válvula de vacío bloqueándose así el vacío en el reactor. La mezcla se propoxiló a 105°C hasta un índice de hidroxilo de 37 mg de KOH/g. El óxido de propileno se alimentó a una velocidad constante suficiente para dar un tiempo de adición de OP de siete horas. Durante la propoxilación, la presión del reactor se monitorizó y

ES 2 341 290 T3

se registró la presión pico. Tras la propoxilación, el polioliol se etoxiló a (117°C) hasta un índice de hidroxilo teórico de 31,5 mg de KOH/g.

Ejemplos 7-8

5 Se usó un procedimiento análogo al descrito para el Ejemplo comparativo C-6, excepto que una parte de la mezcla de inicio se sustituyó por TPEG-990, suficiente para dar - 3% de este compuesto no lineal que contiene polioxietileno en el polioliol antes de tapar los OE. Se registró la presión observada durante la propoxilación. Tras la propoxilación, los polioles de cadena larga se etoxilaron en un procedimiento análogo al que se usó para el Ej. C-6 hasta un índice de hidroxilo de 31,5 mg de KOH/g.

10 Como puede apreciarse mediante referencia a la Tabla II, en el control con un tiempo de alimentación de siete horas (Ej. C-6), la presión durante la alimentación alcanzó su nivel máximo a aproximadamente 63 psia (434,4 kPa). Como se observa en el Ejemplo 7, la adición de 3% de TPEG-990 basado en el peso del propoxilato dio una reducción en la presión pico durante la adición de óxido de propileno ("OP") hasta 47 psia (324,05 kPa) que indica una velocidad de reacción significativamente mayor bajo estas condiciones. El tiempo de alimentación disminuyó de siete a cinco horas (Ej. 8) siendo la presión resultante 55 psia (379,2 kPa) de nuevo coherente con la mayor reactividad del sistema que contiene TPEG. Los datos analíticos para estos trioles también se presentan en la Tabla II. El índice de hidroxilo, la viscosidad y los niveles de insaturación estaban dentro del intervalo de especificación normal para el producto de control preparado sin el aditivo no lineal que contiene polioxietileno.

TABLA II

	C-6	Ej. 7	Ej. 8
25 Poliol B	1,403	1,109	1,127
Poliol C	943	745	756
30 TPEG-990	-	579	588
KOH añadido	-	27,8	27,8
KOH (% en peso en producto)	0,32	0,32	0,32
35 PEG-990 (% en peso en propoxilato)*	0	3	3
Tiempo de alimentación (min)	420	420	300
40 Presión máxima (psia (kPa))	63 (434,4)	47 (324,1)	55 (379,2)
Alimentación de OP (g)	18,439	17,062	17,329
Alimentación de OE (g)	3,959	3,713	3,771
45 Nº OH (mg de KOH/g)	31,1	32,8	31,7
Viscosidad (cSt)	1092	1003	988
Insaturación (meq/g)	0,029	0,038	0,046
50 *Se corresponde con el % en peso en el polioliol antes de tapar los OE			

Ejemplos 9-12

55 Se prepararon espumas flexibles de poliuretano moldeadas usando las formulaciones mostradas en la Tabla III. Las espumas se prepararon combinando primero y mezclando minuciosamente todos los componentes indicados excepto el MONDUR TD-80 para producir una mezcla de polioles. Entonces, la mezcla de polioles se combinó con MONDUR TD-80 y se mezcló con un agitador mecánico durante 30 segundos. La mezcla se vertió en un molde precalentado (150 F (65,6°C)) para producir un bloque de ensayo que tenía una densidad de 1,9 libras/ft³ (0,0304 g/cm³). Después de 60 4,5 minutos, las espumas se desmoldearon e inmediatamente se midió la fuerza requerida para triturar las espumas en el 1º, 3º y 7º ciclo de trituración. Las espumas se envejecieron durante 1 semana antes de determinar las propiedades mecánicas (véase la Tabla III).

65 Como es evidente de los datos en la Tabla III, el uso de polioles preparados según la invención para producir espumas moldeadas (Ej. 11 y Ej. 12) dio espumas con propiedades mecánicas bastante similares a los Ejemplos comparativos (C-9 y C-10) que se prepararon usando un polioliol moldeado comercial estándar (por ejemplo, polioliol E) o un análogo preparado en laboratorio de polioliol E; (Ej. C-6).

ES 2 341 290 T3

TABLA III

Componente de formulación	Ej. C-9	Ej. C-10	Ej. 11	Ej. 12
Poliol D	15	15	15	15
Poliol E	85			
Poliol del Ej. C-6		85		
Poliol del Ej. 7			85	
Poliol del Ej. 8				85
Agua	4,26	4,26	4,26	4,26
DEOA	1,2	1,2	1,2	1,2
DC 5043	1	1	1	1
NIAX A-1	0,08	0,08	0,08	0,08
NIAX A-33	0,32	0,32	0,32	0,32
MONDUR TD-80	49,1	49,1	49,1	49,1
Propiedad física				
Fuerza para triturar (lb (kg)) (1º, 3º, 7º ciclo)	250-122-44 (113,4-55,3-19,9)	273 -157-63 (123,8-71,2-28,6)	240-133-54 (108,9-60,3-24,5)	253-137-51 (114,8-62,1-23,1)
Sedimentación libre de elevación (%)	5,43	4,92	3,49	4,15
Estructura celular	normal	normal	normal	normal
Densidad (lb/ft ³ (g/cm ³))	1,95 (0,0312)	1,97 (0,0315)	1,90 (0,0304)	2,08 (0,0333)
Elasticidad (%)	66,3	66,7	64,3	58,0
Flujo de aire (ft ³ /min (cm ³ /s))	3,48 (1701,3)	3,53 (1725,7)	2,56 (1251,5)	3,48 (1701,3)
IFD 10% (lb/50in ² (kg/50 cm ²))	16,2 (1,14)	14,5 (1,02)	14,8 (1,04)	-
IFD 25% (lb/50in ² (kg/50 cm ²))	25,7 (1,81)	23,2 (1,63)	23,7 (1,66)	22,3 (1,57)
IFD 50% (lb/50in ² (kg/50 cm ²))	45,9 (3,23)	42,1 (2,96)	43,2 (3,04)	40,9 (2,88)
Recuperación del 25% de IFD	21,5	19,7	19,6	17,3
CFD 50% (psi (kPa))	0,21 (1,44)	0,18 (1,24)	0,20 (1,38)	0,22 (1,52)
Resistencia a la tracción (psi (kPa))	15,4 (106,2)	16,0 (110,3)	15,6 (107,6)	15,5 (106,9)
Alargamiento (%)	123,0	120,6	121,9	112
Resistencia al desgarro (psi (kPa))	1,15 (7,9)	1,03 (7,1)	1,19 (8,2)	1,17 (8,1)
Deformación permanente por compresión 50% (%)	8,7	11,0	12,1	11,6
Deformación permanente por compresión (%) con envejecimiento húmedo (50% de HR)	17,4	23,8	22,3	21,9

ES 2 341 290 T3

Los anteriores ejemplos de la presente invención se ofrecen con el fin de ilustración y no de limitación. Será evidente para aquellos expertos en la materia que las realizaciones descritas en este documento pueden modificarse o revisarse de diversas formas sin apartarse del espíritu y el alcance de la invención. El alcance de la invención va a medirse por las reivindicaciones adjuntas.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un polioléter de cadena larga que comprende:

5 alcoxilar un iniciador con un óxido de alquileo que se selecciona del grupo que está constituido por (i) óxido de propileno y (ii) un bloque de óxido de propileno seguido de un bloque de óxido de etileno, en presencia de un catalizador básico que tiene al menos un catión del mismo quelado con 2% en peso a 9% en peso de un compuesto no lineal que contiene polioxietileno que tiene un peso molecular de 300 a 1.000 g/mol y una funcionalidad de al menos 3, en el que el polioléter de cadena larga tiene un peso molecular promedio en número superior a 1.200 g/mol.

10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polioléter de cadena larga tiene un peso molecular promedio en número de 1.200 g/mol a 50.000 g/mol.

15 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polioléter de cadena larga tiene un peso molecular promedio en número de 1.200 g/mol a 30.000 g/mol.

20 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polioléter de cadena larga tiene un peso molecular promedio en número de 1.200 g/mol a 8.000 g/mol.

25 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el iniciador se elige de monooles C₁-C₃₀, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloleetano, pentaeritritol, α -metilglucósido, sorbitol, manitol, hidroximetilglucósido, hidroxipropilglucósido, sacarosa, N,N,N',N'-tetraquis[2-hidroxietil o 2-hidroxipropil]etilendiamina, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, hidroquinona, resorcinol y mezclas de los mismos.

30 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador básico se elige de hidróxido potásico, hidróxido sódico, hidróxido de bario e hidróxido de cesio.

35 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador básico es hidróxido potásico.

40 8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto no lineal que contiene polioxietileno tiene una funcionalidad superior a 3 a 8.