



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 228 545**

⑮ Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

⑯ Número de solicitud europea: **00940318 .9**

⑯ Fecha de presentación : **06.06.2000**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1194468**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **10.04.2002**

⑭ Título: **Espumas blandas de poliuretano, fabricadas a partir de polioléteres.**

⑩ Prioridad: **19.06.1999 DE 199 28 156**

⑬ Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

⑮ Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.04.2005**

⑫ Inventor/es: **Hofmann, Jörg;**
Gupta, Pramod;
Dietrich, Manfred;
Rabe, Hansjürgen;
Grönen, Jürgen y
Ooms, Pieter

⑮ Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **06.05.2011**

⑭ Agente: **Carpintero López, Francisco**

⑮ Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **06.05.2011**

DESCRIPCIÓN

Espumas blandas de poliuretano, fabricadas a partir de polioléteres

La invención se refiere a espumas blandas de poliuretano obtenidas a partir de poliisocianatos y polioléteres que fueron fabricados en presencia de catalizadores de cianuros bimetálicos [catalizadores de (DMC)], y presentan al menos un bloque mixto de óxido de etileno-óxido de propileno.

Se denominan espumas blandas de poliuretano a espumas que oponen poca resistencia a un esfuerzo de presión, son de alvéolos abiertos, permeables al aire y son deformables de forma reversible. Las propiedades de las espumas blandas de poliuretano esencialmente dependen de la estructura de los polioléteres, poliisocianatos y aditivos, como catalizadores y estabilizantes, usados para su fabricación. En cuanto a los poliéteres, la funcionalidad, la longitud de cadena, así como los epóxidos usados y la reactividad resultante de los grupos hidroxilo, ejercen la mayor influencia en el carácter de las espumas.

La fabricación de polioléteres se lleva a cabo en su mayor parte mediante poliadición de óxidos de alquíleno a compuestos iniciadores polifuncionales como, por ejemplo, alcoholes, ácidos, aminas, etc., catalizada por bases (véase, por ejemplo, Gum, Riese & Ulrich (editores): "Reaction Polymers", Editorial Hanser, Munich 1992, págs. 75-96). Después de finalizada la poliadición, del polioléter se elimina el catalizador mediante un procedimiento muy costoso, por ejemplo, mediante neutralización, destilación y filtración. Los poliéteres de cadena larga deben ser liberados de forma especialmente cuidadosa de restos de catalizador, porque de lo contrario durante la espumación pueden producirse reacciones secundarias no deseadas como, por ejemplo, la formación de poliisocianurato. El contenido remanente de iones de potasio y de sodio en el polioléter asciende a sólo pocas ppm. Para la fabricación de elastómeros de poliuretano y espumas blandas de poliuretano sólo son aptos los polioléteres que tienen un contenido muy bajo de metales alcalinos. Los polioléteres fabricados con catálisis básica además tienen la desventaja de que al aumentar la longitud de cadena, aumenta constantemente el contenido de poliéteres monofuncionales (los llamados monooles) y se reduce la funcionalidad.

Para evitar la desventaja que acaba de mencionarse, en el ámbito de los elastómeros de uretano se recomienda el uso de polioléteres que son fabricados mediante el uso de catalizadores de cianuros bimetálicos (de DMC), que por ello tienen contenidos muy bajos de éteres alílicos (monooles) y de esta manera presentan una funcionalidad más alta. Tales procedimientos de fabricación son conocidos desde los años sesenta (documentos US-A 3427256, US-A 3427334, US-A 3427335). Sin embargo, la desventaja de este procedimiento de fabricación es la eliminación muy complicada y costosa de los catalizadores.

En solicitudes de patente más recientes (por ejemplo, EP-A 700949, EP-A 761708, WO 97/40086, WO 98/16310, DE-A 19745120, DE-A 19757574, DE-A 19810269) se describen catalizadores de cianuros bimetálicos altamente activos mejorados, que debido a su actividad muy alta pueden ser usados en cantidades tan bajas (concentración del catalizador: ≤ 50 ppm) que ya no sea necesaria una separación del catalizador del polioléter. De esta manera, es posible una fabricación más económica de polioléteres, en comparación con la catálisis básica convencional. Estos productos pueden usarse directamente para la fabricación de elastómeros de poliuretano.

Sin embargo, es desventajoso que compuestos iniciadores convencionales, de bajo peso molecular numérico como, por ejemplo, propilenglicol, glicerina y trimetilolpropano en general no puedan ser alcoxilados con catalizadores de cianuros bimetálicos. Por ello, los catalizadores de cianuros bimetálicos, en general, requieren el uso de compuestos iniciadores oligoméricos propoxilados, que se obtienen previamente a partir de los iniciadores de bajo peso molecular, citados anteriormente, por ejemplo, por catálisis alcalina convencional (la mayoría de las veces con KOH) y subsiguiente tratamiento costoso, por ejemplo, por neutralización, destilación y filtración.

En la solicitud de patente alemana 19817676.7 se describe un procedimiento para la fabricación sin necesidad de ningún tratamiento posterior, de polioléteres de cadena larga, en el que en primer lugar se obtienen los compuestos iniciadores previamente propoxilados, mediante catálisis con perfluoroalquilsulfonatos (preferentemente, triflatos) de los metales del grupo III A del sistema periódico de los elementos (de forma correspondiente a la convención del IUPAC de 1970), que, a continuación, se hacen reaccionar sin separación del catalizador y tratamiento, mediante catalizadores de cianuros bimetálicos altamente reactivos, para obtener polioléteres de alto peso molecular, de cadena larga. Por esta ruta es posible una fabricación sumamente económica de polioléteres de cadena larga.

La desventaja es que los poli(oxipropilen)polioles, que pueden fabricarse de forma muy económica mediante estos catalizadores de cianuros bimetálicos de alta actividad, sin separar el catalizador de cianuro bimetálico, no son aptos para la fabricación de espumas blandas de poliuretano. El uso de tales polioléteres en formulaciones para espumas blandas conduce a la fuerte formación de fisuras.

Se halló ahora que por la introducción de bloques mixtos de óxido de etileno/óxido de propileno, catalizada mediante catalizadores de cianuros bimetálicos, se obtienen polioléteres que son aptos de forma sobresaliente para la fabricación de espumas blandas de poliuretano. Los bloques mixtos, o bien, se adicionan directamente a los compuestos iniciadores previamente propoxilados, hasta el final de la cadena, o bien se adicionan sólo después de un bloque de óxido de propileno. En ambos casos, puede adicionarse un bloque de óxido de propileno terminal, de forma adicional.

Tales polioléteres también pueden usarse para la fabricación de espumas blandas de poliuretano, aún sin el uso adicional de polioles que contengan material de carga como, por ejemplo, polioles poliméricos (copolímeros de estireno-acrilonitrilo) o polioles de dispersión de poliurea, etc., y sin poliisocianatos modificados como, por ejemplo, poliisocianatos de alofanato, poliisocianatos de biuret. Aquí las trazas de catalizadores no manifiestan ninguna influencia negativa.

Por tanto, el objeto de la invención son espumas blandas de poliuretano obtenidas a partir de poliisocianatos y polioléteres de cadena larga, que se fabrican mediante la catálisis de catalizadores de cianuros bimetálicos, sin separar el catalizador, y que presentan al menos un bloque mixto de óxido de etileno-óxido de propileno y poseen un peso molecular numérico medio de entre 700 y 50000 g/mol,

10 caracterizado porque para su fabricación se usa un polioléter fabricado mediante la catálisis de catalizadores de cianuros bimetálicos, al que después de un bloque mixto de óxido de etileno-óxido de propileno (bloque mixto de OE/OP) se había añadido un bloque de óxido de propileno terminal,

o

15 caracterizado porque para su fabricación se usa un polioléter fabricado mediante la catálisis de catalizadores de cianuros bimetálicos, que presenta un bloque mixto de OE/OP terminal y una proporción de grupos OH primarios superior al 50% en moles.

Como poliisocianatos, entran en consideración poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, como los que se describen en Justus Liebigs Annalen der Chemie 562 (1949) 75, por ejemplo, tales de la fórmula

20 $Q(NCO)_n$

en la que

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

25 Q significa un resto de hidrocarburo alifático con 2 a 18, preferentemente, 6 a 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo ciclo-alifático con 4 a 15, preferentemente, 5 a 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo aromático con 6 a 15, preferentemente, 6 a 13 átomos de C, o un resto de hidrocarburo aralifático con 8 a 15, preferentemente, 8 a 13 átomos de C.

30 Se prefieren poliisocianatos como los que se describen en el documento DE-OS 2832253. Normalmente, se usan muy preferentemente los poliisocianatos fácilmente accesibles desde el punto de vista técnico, por ejemplo, el 2,4- y el 2,6-toluilendiisocianato, así como mezclas discrecionales de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetilenopolisocianatos, como los que son fabricados mediante la condensación de anilina-formaldehído y subsiguiente fosgenación ("MDI bruto"), y poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos de urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados"), en particular, aquellos poliisocianatos modificados que se derivan del 2,4- y/o del 2,6-toluilendiisocianato o, en su caso, del 4,4'- y/o del 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

35 La fabricación de los polioléteres de cadena larga, que se usan en el procedimiento conforme a la invención, se lleva a cabo mediante la poliadición de óxidos de alquileno a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos, catalizada por catalizadores de cianuros bimetálicos.

40 Los catalizadores de cianuros bimetálicos apropiados en principio son conocidos y están descritos detalladamente en el estado de la técnica antes citado. Preferentemente, se usan catalizadores de cianuros bimetálicos altamente activos mejorados, que por ejemplo, están descritos en los documentos EP-A 700949, EP-A 761708, WO 97/40086, WO 98/16310, DE-A 19745120, DE-A 19757574 y DE-A 19810269. Un ejemplo típico son los catalizadores de cianuros bimetálicos altamente activos descritos en el documento EP-A 700949 que, además de un compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo, hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando orgánico de complejo (por ejemplo, terbutanol), contienen un poliéter con un peso molecular numérico medio mayor de 500 g/mol.

45 Como compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos, preferentemente, se usan compuestos con pesos moleculares numéricos (medios) de 18 a 2000 g/mol y 1 a 8 grupos hidroxilo. A manera de ejemplo, citemos: butanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, bisfenol-A, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, sorbitol, azúcar de caña, almidón degradado o agua.

50 De forma más conveniente, se usan tales compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos que fueron fabricados a partir de los iniciadores de bajo peso molecular numérico nombrados precedentemente, y representan productos oligoméricos de alcoxilación, con pesos moleculares numéricos (medios) de 200 hasta 2000 g/mol. Preferentemente, se usan compuestos iniciadores propoxilados oligoméricos con 1 a 8 grupos hidroxilo, muy preferentemente, de 2 a 6 grupos hidroxilo y pesos moleculares numéricos (medios) de 200 a 2000 g/mol.

La fabricación de estos compuestos iniciadores propoxilados oligoméricos a partir de los iniciadores de bajo peso

molecular numérico puede efectuarse, por ejemplo, mediante catálisis alcalina convencional (por ejemplo, con KOH) con el subsiguiente tratamiento, por ejemplo, por neutralización, destilación y filtración, o como está descrito en la solicitud de patente alemana 19817676.7, mediante catálisis con perfluoroalquil-sulfonatos de los metales del grupo III A del sistema periódico de los elementos (correspondiente a la convención del IUPAC de 1970), sin subsiguiente separación del catalizador.

A continuación, con catalizadores de cianuros bimetálicos altamente activos, se lleva a cabo la subsiguiente alcoxilación. Conforme a la invención, se hace reaccionar el compuesto iniciador previamente propoxilado, mediante catálisis con catalizadores de cianuros bimetálicos, ya sea, con un bloque mixto de OE/OP, en una relación de pesos de 2/98 hasta 90/10, o bien se sigue propoxilando y después, o bien, se hace reaccionar con un bloque mixto de OE/OP, en la relación de pesos de 2/98 hasta 90/10, o bien primero se hace reaccionar con un bloque mixto de OE/OP, en la relación de pesos de 2/98 hasta 90/10 y al final nuevamente con un bloque de OP, o se sigue propoxilando y después se hace reaccionar con un bloque mixto de OE/OP, en la relación de pesos de 2/98 hasta 90/10 y al final, nuevamente con un bloque de OP.

La alcoxilación catalizada mediante catalizadores de cianuros bimetálicos, en general, se efectúa a temperaturas de 20 a 200°C, preferentemente, en el intervalo de 40 a 180°C, muy preferentemente, a temperaturas de 50 a 150°C. La reacción puede llevarse a cabo a presiones totales de 0,1 a 2000 kPa. La poliadición puede efectuarse en sustancia o en un disolvente orgánico inerte, como tolueno y/o THF. La cantidad de disolvente usualmente asciende a 10 hasta 30% en peso, respecto a la cantidad del polioléter que se ha de fabricar. La poliadición puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua, por ejemplo, en un procedimiento por lotes o semi-lotes.

Las relaciones de pesos de los bloques mixtos de OE/OP que han de reaccionar ascienden a 2/98 hasta 90/10, preferentemente, a 5/95 hasta 80/20. La longitud de los bloques mixtos de OE/OP, así como de los bloques puros de OP, que se sintetizan mediante la catálisis por catalizadores de cianuros bimetálicos, respectivamente asciende a 1 hasta 1000 unidades de óxido de alquíleno, preferentemente, a 2 hasta 500 unidades de óxido de alquíleno y muy preferentemente, a 3 hasta 200 unidades de óxido de alquíleno.

Si los polioléteres fabricados mediante catálisis con catalizadores de cianuros bimetálicos poseen un bloque mixto de OE/OP terminal, éstos preferentemente se fabrican con una mezcla de óxido de etileno/óxido de propileno en una relación de pesos de OE:OP de 40:60 hasta 95:5, preferentemente, de 50:50 hasta 90:10, muy preferentemente, de 60:40 hasta 90:10. En tales polioléteres, la proporción de grupos OH primarios asciende a más de 50% en moles, preferentemente, a hasta 95% en moles, muy preferentemente, hasta 90% en moles; el contenido total de unidades de óxido de etileno en el polioléter preferentemente asciende a más de 25% en peso, muy preferentemente, a más de 30% en peso, de muy especial preferencia, a más de 35% en peso.

Los pesos moleculares numéricos medios de los polioléteres de cadena larga que conforme a la invención se usan para la fabricación de espumas blandas de poliuretano ascienden a 700 hasta 50000 g/mol, preferentemente, a 1000 hasta 30000 g/mol y muy preferentemente, a 1500 hasta 20000 g/mol.

La concentración de los catalizadores de cianuros bimetálicos altamente activos asciende a 5 hasta 100 ppm, preferentemente, a 10 hasta 75 ppm y muy preferentemente, a 15 hasta 50 ppm, respecto a la cantidad de los polioléteres que se han de fabricar. Debido a la concentración muy baja del catalizador, pueden usarse los polioléteres para la fabricación de espumas blandas de poliuretano sin separar el catalizador, sin que esto influya negativamente en la calidad de los productos.

Además de los polioléteres de cadena larga que se acaban de describir, fabricados mediante catálisis por catalizadores de cianuros bimetálicos sin separar el catalizador, en la formulación de polioles para la fabricación de las espumas blandas de poliuretano conforme a la invención también pueden usarse otros compuestos que contienen grupos hidroxilo (polioles). Estos polioles en sí conocidos son descritos detalladamente, por ejemplo, en Gum, Riese & Ulrich (editores): "Reaction Polymers", Editorial Hanser, Munich 1992, págs. 66-96 y G. Oertel (editor): "Kunststoffhandbuch", tomo 7, "Polyurethane", Editorial Hanser, Munich 1993, págs. 57-75. En la bibliografía citada, así como en los documentos US-A 3652639, US-A 4421872 y US-A 4310632 se encuentran ejemplos de polioles apropiados.

Son polioles preferentemente usados, los polioléteres (en particular, poli(oxialquilen)polioles) y poliolésteres.

La fabricación de los polioléteres se efectúa mediante procedimientos conocidos, preferentemente, mediante la poliadición, catalizada por bases, de óxidos de alquíleno a compuestos iniciadores polifuncionales que presentan átomos de hidrógeno activos como, por ejemplo, alcoholes o aminas. A manera de ejemplo, citemos: etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, hexametilenglicol, bisfenol-A, trimetilol-propano, glicerina, pentaeritrita, sorbitol, azúcar de caña, almidón degradado, agua, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, anilina, bencilamina, o- y p-toluidina, α - β -naftilamina, amoníaco, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y/o 1,6-hexametilendiamina, o-, m- y p-fenilendiamina, 2,4, 2,6-toluilendiamina, 2,2'-2,4- y 4,4'-diamino-difenilmetano y dietilen-diamina.

Como óxidos de alquíleno, preferentemente se usan óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, así como sus mezclas. La síntesis de las cadenas de poliéteres mediante alcoxilación puede llevarse a cabo con sólo

un epóxido monomérico, pero también puede efectuarse al azar o en forma de bloques con dos o tres epóxidos monoméricos diferentes.

En "Kunststoffhandbuch", tomo 7, "Polyurethane", en "Reaction Polymers", así como, por ejemplo, en los documentos US-A 1922451, US-A 2674619, US-A 1922459, US-A 3190927 y US-A 3346557 se describen procedimientos para la fabricación de tales polioléteres.

También se conocen bien los procedimientos para fabricar poliolésteres y, por ejemplo, están descritos en los dos lugares de la bibliografía citados precedentemente ("Kunststoffhandbuch", tomo 7, "Polyurethane", "Reaction Polymers"). Los poliolésteres generalmente se fabrican mediante la policondensación de ácidos carboxílicos polifuncionales o sus derivados como, por ejemplo, cloruros o anhídridos de ácidos, con compuestos polihidroxílicos.

Como ácidos carboxílicos polifuncionales pueden usarse, por ejemplo: ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido azelaíco, ácido sebácico, ácido fumárico o ácido maleico.

Como compuestos polihidroxílicos, pueden usarse, por ejemplo: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, trietilolpropano o glicerina.

La fabricación de los poliolésteres además, también puede llevarse a cabo mediante polimerización con apertura de anillo de lactonas (por ejemplo, caprolactona), con dioles y/o trioles como iniciadores.

Adicionalmente, en la fabricación de las espumas blandas de poliuretano conforme a la invención, puede adicionarse un componente reticulante. Como tales reticulantes, pueden usarse, por ejemplo, dietanolamina, trietanolamina, glicerina, trimetilolpropano (TMP), productos de adición de tales compuestos reticulantes con óxido de etileno y/u óxido de propileno, con un índice de OH < 1000, o también glicoles con un peso molecular numérico medio ≤ 1000. Trietanolamina, glicerina, TMP o productos de adición inferiores de éstos con OE y/u OP son especialmente preferidos.

Además, dado el caso, como otros componentes pueden adicionarse coadyuvantes, aditivos y/o ignífugos en sí conocidos. Por coadyuvantes, en particular, se entienden catalizadores y estabilizantes en sí conocidos. Como ignífugo puede usarse, por ejemplo, melamina.

Catalizadores que, dado el caso, pueden adicionarse, son en sí conocidos. A manera de ejemplo, citemos aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, pentametil-dietilentriamina y homólogos superiores (documentos DE-A 2624527 y DE-A 2624528), 1,4-diaza-biciclo-[2,2,2]octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis(dimetilaminoalquil)-piperazinas (documento DE-A 2636787), N,N-dimetilbencil-amina, N,N-dimetilciclohexil-amina, N,N-dietilbencil-amina, adipato de bis(N,N-dietil-aminoetilo), N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-β-fenil-etyl-amina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, amidinas monocíclicas y bi-cíclicas (documento DE-A 1720633), éteres bis(dialquilamino)alquílicos (documentos US-A 3330782, DE-A 1030558, DE-A 1804361 y DE-A 2618280), así como aminas terciarias que presentan grupos amida (preferentemente, grupos formamida), conforme a los documentos DE-A 2523633 y DE-A 2732292. Como catalizadores entran en consideración bases de Mannich en sí conocidas, de aminas secundarias, por ejemplo, dimetilamina, y de aldehídos, preferentemente, de formaldehído, o de cetonas como acetona, metil-etyl cetona o ciclohexanona, y de fenoles como fenol, nonilfenol o bisfenoles. Aminas terciarias que presentan átomos de hidrógeno activos frente a grupos isocianato y que pueden usarse como catalizador, son, por ejemplo, trietanolamina, tri-isopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etyl-dietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, sus productos de reacción con óxidos de alquíleno como óxido de propileno y/u óxido de etileno, así como aminas secundarias-terciarias conforme al documento DE-A 2732292. Además, como catalizadores entran en consideración sila-aminas con enlaces de carbono-silicio, como las que están descritas, por ejemplo, en el documento DE-A 1229290, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietil-aminometiltetrametildisiloxano. Como catalizadores, también entran en consideración bases nitrogenadas como hidróxidos de tetra-alquilamonio, además, hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio, fenolatos alcalinos como fenolato de sodio o alcoholatos alcalinos como metilato de sodio. También pueden usarse hexahidro-triazinas como catalizadores (documento DE-A 1769043). La reacción entre los grupos NCO y átomos de hidrógeno activos en la reacción de Zerewitinoff también se acelera fuertemente mediante lactamas y azalactamas, formándose en primer lugar una asociación entre la lactama y el compuesto con hidrógeno ácido. Tales asociaciones y su efecto catalítico están descritos en los documentos DE-A 2062286, DE-A 2062289, DE-A 2117576, DE-A 2129198, DE-A 2330175 y DE-A 2330211. Conforme a la invención, también pueden usarse compuestos metálicos orgánicos, en particular, compuestos orgánicos de estaño, como catalizadores. Como compuestos orgánicos de estaño, además de compuestos que contienen azufre, como mercaptido de di-n-octil-estaño (documentos DE-A 1769367; US-A 3645927), preferentemente, entran en consideración sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilohexanoato de estaño (II) y laurato de estaño (II), y compuestos de estaño (IV), por ejemplo, óxido de dibutilestaño, bicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño. Desde luego, todos los catalizadores nombrados precedentemente pueden usarse en forma de mezclas. Combinaciones de compuestos metálicos orgánicos y

- amidinas, aminopiridinas o hidrazinopiridinas (documentos DE-A 2434185, DE-A 2601082 y DE-A 2603834) son de particular interés. Como catalizadores también pueden usarse los llamados catalizadores poliméricos como los que se describen en el documento DE-A 4218840. En el caso de estos catalizadores, se trata de sales alcalinas de productos de reacción de alcoholes tri- o polihidroxílicos con pesos moleculares numéricos (medios) de 92 a 1000, 5 con anhídridos carboxílicos intramoleculares. Los productos de reacción (en promedio estadístico) presentan al menos 2, preferentemente, de 2 a 5 grupos hidroxilo y al menos 0,5, preferentemente, de 1,0 a 4 grupos carboxilato, en los que los contra-iones de los grupos carboxilato son cationes alcalinos. Los "productos de reacción" de los componentes de partida, como puede verse por el contenido de grupos carboxilato, también pueden ser mezclas de productos de reacción auténticos con cantidades en exceso de alcoholes. Alcoholes polihidroxílicos apropiados 10 para la fabricación de los productos de reacción son, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, sorbitol, pentaeritrita, mezclas de tales alcoholes polihidroxílicos, productos de alcoxilación de tales alcoholes polihidroxílicos, con pesos moleculares numéricos (medios) de 92 a 1000 o de mezclas de tales alcoholes, usándose en la alcoxilación óxido de propileno y/u óxido de etileno en cualquier secuencia o en mezcla, pero preferentemente, óxido de propileno de forma exclusiva. Anhídridos intramoleculares apropiados para la fabricación de los productos de reacción son, por 15 ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido succínico, anhídrido piromelítico o mezclas discretionales de tales anhídridos. Muy preferentemente, se usa el anhídrido maleico. Otros representantes de catalizadores que pueden usarse, así como detalles acerca de la manera de actuar de los catalizadores, están descritos en Vieweg und Höchtlen (editores): Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editorial Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, págs. 96-102.
- 20 Normalmente, se usan los catalizadores en cantidades de aproximadamente 0,001 a 10% en peso, respecto al peso total de compuestos, con al menos dos átomos de hidrógeno capaces de reaccionar frente a isocianatos.
- Otros aditivos, dado el caso, usados, son aditivos tensioactivos, como emulsionantes y estabilizantes de espuma. 25 Como emulsionantes, entran en consideración, por ejemplo, sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o sales de ácidos grasos con aminas como sal de dietilamina con ácido oleico o de dietanolamina con ácido esteárico. Como aditivos tensioactivos, también pueden usarse adicionalmente sales de metales alcalinos o amónicas de ácidos sulfónicos como, por ejemplo, ácido dodecil-bencenosulfónico o ácido dinaftil-metanodisulfónico o de ácidos 30 grasos como ácido ricinoleico o de ácidos grasos poliméricos.
- Como estabilizantes de espuma, ante todo pueden usarse polietersiloxanos, en particular, representantes hidrosolubles. Estos compuestos en general están sintetizados de tal manera que un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno esté unido a un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizantes de espuma están descritos, por ejemplo, en los documentos US-A 2834748, US-A 2917480 y US-A 3629308. Los copolímeros de polisiloxano-polióxialquíleno ramificados de forma múltiple a través de grupos alofanato, conforme al documento DE-A 2558523, 35 son de especial interés.
- Otros aditivos posibles son retardadores de reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida como ácido clorhídrico o halogenuros de ácidos orgánicos, además, reguladores celulares en sí conocidos, como parafinas o 40 alcoholes grasos o dimetil-polisiloxanos, así como pigmentos o colorantes en sí conocidos e ignífugos, por ejemplo, fosfato de tricloroetilo, fosfato de tricresilo o fosfato y polifosfato de amonio, además, estabilizantes contra influencias del envejecimiento y de la intemperie, plastificantes y sustancias de efecto fungistático y bacteriostático, así como materiales de carga, como sulfato de bario, tierra de diatomeas, hollín o tiza lavada.
- Otros ejemplos de aditivos tensioactivos y estabilizantes de espuma, así como de reguladores celulares, 45 retardadores de reacción, estabilizantes, sustancias ignífugas, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungistático y bacteriostático que, dado el caso, se han de usar adicionalmente conforme a la invención, así como detalles acerca de la manera de usar y de actuar de estos aditivos, están descritos en Vieweg und Höchtlen (editores): Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editorial Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, págs. 103-113.
- Como componente de agente de expansión que, dado el caso, se ha de usar, son posibles todos los agentes de expansión conocidos para la fabricación de espumas de poliuretano. Como agentes de expansión orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos sustituidos por halógenos, como cloruro de metileno, cloroformo, cloruro de etilideno, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorodifluorometano, 50 diclorodifluorometano, además, butano, hexano, heptano o éter dietílico, como agentes de expansión inorgánicos, por ejemplo, aire, CO₂ o N₂O. Un efecto de expansión también puede lograrse por la adición de compuestos que se descomponen a temperaturas mayores que la temperatura ambiente con desprendimiento de gases, por ejemplo, de nitrógeno, por ejemplo, azocompuestos como azodicarbonamida o azoisobutironitrilo. Como agentes de expansión, se prefieren especialmente fluoroalcanos que contienen hidrógeno (HFCKW), así como alcanos 55 inferiores como, por ejemplo, butano, pentano, isopentano, ciclopentano, hexano, isohexano, dado el caso, en mezcla entre ellos y/o con adición de agua. Otros ejemplos de agentes de expansión, así como detalles acerca del uso de agentes de expansión, están descritos en Vieweg und Höchtlen (editores): Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editorial Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, págs. 108 y sigs., 453 y sigs. y 507 y sigs. Sin embargo, se prefiere agua o CO₂ como únicos agentes de expansión.
- 60 Para realizar el procedimiento, se hacen reaccionar los componentes de reacción mediante el procedimiento conocido de una etapa, mediante el procedimiento del prepolímero o mediante el procedimiento de semi-

prepolímero, sirviéndose preferentemente de instalaciones mecánicas como las que son descritas en el documento US-PS 2764565. También se describen detalles acerca de instalaciones de procesamiento que también entran en consideración conforme a la invención, en Vieweg und Höchtlen (editores): Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editorial Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, págs.121 a 205.

- 5 En la fabricación de espumas, conforme a la invención, también puede llevarse a cabo la espumación en moldes cerrados. Se introduce la mezcla de reacción en un molde. Como material para molde entra en consideración metal, por ejemplo, aluminio, o plástico, por ejemplo, resina epóxido. En el molde espuma la mezcla de reacción capaz de espumar y forma el cuerpo moldeado. Aquí el moldeo por espumado puede llevarse a cabo de manera que la pieza moldeada presente estructura celular en su superficie. Pero también puede llevarse a cabo de manera que la pieza moldeada presente una cubierta compacta y un núcleo celular. Conforme a la invención, en este contexto puede procederse introduciendo en el molde la mezcla de reacción capaz de espumar necesaria para que la espuma que se forma llene exactamente el molde. Pero también se puede trabajar introduciendo más mezcla de reacción capaz de espumar de lo que sea necesario para llenar de espuma el interior del molde. En este último caso, se trabaja con la llamada "sobrecarga"; tal manera de proceder se conoce, por ejemplo, de los documentos US-PS 3178490 y US-PS 3182104.

En el espumado en el molde con frecuencia se usan adicionalmente "agentes de desmoldeo externos" en sí conocidos, como aceites de silicona. Pero también pueden usarse los llamados "agentes de desmoldeo internos", dado el caso, en mezcla con agentes de desmoldeo externos, como se desprende, por ejemplo, de los documentos DE-OS 2121670 y DE-OS 2307589.

- 20 Desde luego, también pueden fabricarse espumas mediante espumado de bloque o mediante el procedimiento en sí conocido de "doble cinta transportadora" (véase Kunststoffhandbuch, tomo VII, editorial Carl-Hanser-Verlag, Munich, Viena, 3^a edición 1993, pág. 148).

Las espumas pueden fabricarse mediante diversos procedimientos de la fabricación de espumas de bloque, o también en moldes. En la fabricación de espumas de bloque, en una realización preferida de la invención se usan polioléteres que presentan bloques mixtos de OE/OP, con un contenido de OP de al menos 50% en moles, preferentemente, de al menos 60% en moles; adicionalmente, también pueden contener bloques de OP terminales. Si se deben fabricar espumas muy blandas, se usan polioléteres que contiene bloques mixtos de OE/OP con una alta proporción de unidades de óxido de etileno; preferentemente, estos polioles también presentan una alta proporción de grupos OH primarios (preferentemente, al menos 40% en moles, muy preferentemente, al menos 50% en moles). Aquí pueden usarse estos polioléteres en combinación con polioles fabricados de manera convencional, con una alta proporción de grupos OH primarios. Para la fabricación de espumas moldeadas en caliente, preferentemente se usan polioléteres con al menos un bloque mixto interno de OE/OP y un bloque terminal de OP, para la fabricación de espumas moldeadas en frío, en particular, han demostrado ser apropiados polioléteres con un bloque mixto terminal de OE/OP y una proporción de grupos OH primarios mayor del 50% en moles.

Ejemplos

Fabricación del catalizador de cianuro bimetálico (conforme al documento EP-A 700949).

Se adiciona una solución de 12,5 g (91,5 mmol) de cloruro de cinc en 20 ml de agua destilada con fuerte agitación (24000 rpm) a una solución de 4 g (12 mmol) de hexacianocobaltato de potasio en 70 ml de agua destilada. Inmediatamente después, se adiciona una mezcla de 50 g de terbutanol y 50 g de agua destilada a la suspensión formada y, a continuación, se agita fuertemente (24000 rpm) durante 10 min. Luego se adiciona una mezcla de 1 g de polipropilenglicol con una masa molar media de 2000, 1 g de terbutanol y 100 g de agua destilada y se agita durante 3 min. (1000 rpm). Se aísla la sustancia sólida mediante filtración, luego se agita (10000 rpm) durante 10 min. con una mezcla de 70 g de terbutanol, 30 g de agua destilada y 1 g del poliéter nombrado anteriormente, y se filtra nuevamente. Concluyendo, se agita una vez más (10000 rpm) durante 10 min. con una mezcla de 100 g de terbutanol y 0,5 g del poliéter nombrado anteriormente. Despues de filtrar, se seca el catalizador a 50°C y a presión normal, hasta peso constante.

Rendimiento del catalizador secado, pulveriforme: 6,23 g

Ánálisis elemental y análisis termo-gravimétrico:

50 Cobalto = 11,6% en peso, cinc = 24,6% en peso, terbutanol = 3,0% en peso, poliéter = 25,8% en peso

Fabricación de polioléteres

Ejemplo comparativo 1

En un matraz de vidrio a presión de 10 l, bajo gas protector (nitrógeno), se colocan 746,7 g de iniciador de poli(oxipropilen)trial (índice de OH = 431 mg de KOH/g), que fue fabricado a partir de glicerina y óxido de propileno mediante catálisis con triflato de itrio (100 ppm), sin separar el catalizador, y 0,6 g de catalizador de cianuro bimetálico (100 ppm, respecto a la cantidad del poliol de cadena larga que se ha de fabricar) y se calienta hasta

- 105°C, con agitación. A continuación, se adiciona de propileno (aproximadamente 100 g) de una vez, hasta que la presión total haya subido hasta 150 kPa. Sólo se adiciona más óxido de propileno cuando se observa una caída acelerada de la presión. Esta caída acelerada de la presión indica que el catalizador está activado. A continuación, se adiciona el óxido de propileno restante (3408,4 g) de forma continua, a una presión total constante de 150 kPa.
- 5 Despues de la adición completa de óxido de propileno y despues de 5 horas de reacción posterior a 105°C, se adicionan en un bloque mixto 581,6 g de óxido de etileno y 1163,2 g de óxido de propileno, a temperaturas de 100 a 110°C. Despues de un tiempo de reacción posterior de 5 h, se eliminan por destilación fracciones volátiles a 105°C (0,1 kPa), a continuación, se enfria hasta temperatura ambiente y se adicionan 6 g de un antioxidante (3,5-di-terbutil-4-hidroxitolueno, BHT).
- 10 El polioléter de cadena larga obtenido posee un índice de OH de 54,7 mg de KOH/g y un contenido de dobles enlaces de 7 mmol/kg.

Ejemplo 2

- Como en el ejemplo comparativo 1, sin embargo, con 1,182,0 g de óxido de propileno, un bloque mixto de 581,6 g de óxido de etileno y 2326,5 g de óxido de propileno y un bloque terminal de 1,163,2 g de óxido de propileno.
- 15 El producto tiene un índice de OH de 54,4 mg de KOH/g y un contenido de dobles enlaces de 8 mmol/kg.

Ejemplo 3

- En un matraz de vidrio a presión de 10 l, bajo gas protector (nitrógeno), se colocan 872,7 g de un compuesto iniciador de poli(oxipropilen)triol (índice de OH = 380 mg de KOH/g) que fue fabricado a partir de TMP y óxido de propileno mediante catálisis por KOH, y 0,3 g de catalizador de cianuro bimetálico (50 ppm, respecto a la cantidad de poliol de cadena larga que se ha de fabricar), y se calienta hasta 105°C, con agitación. A continuación, se adiciona de forma continua una mezcla de óxido de propileno (541,3 g) y óxido de etileno (4586,0 g), a una presión total constante de 150 kPa. Despues de un tiempo de reacción posterior de 5 h, se eliminan mediante destilación fracciones volátiles a 105°C (0,1 kPa) a continuación, se enfria hasta temperatura ambiente y se adicionan 6 g de un antioxidante (3,5-di-ter-butil-4-hidroxitolueno, BHT).
- 25 El polioléter de cadena larga obtenido posee un índice de OH de 58,5 mg de KOH/g y un contenido de dobles enlaces de 2 mmol/kg.

Ejemplo comparativo 4

- Como el ejemplo 3, sin embargo, con un bloque mixto de 4614,6 g de óxido de propileno y 512,7 g de óxido de etileno.
- 30 El polioléter de cadena larga obtenido tiene un índice de OH de 58,1 mg de KOH/g y un contenido de dobles enlaces de 7 mmol/kg.

Ejemplo 5

- Como el ejemplo 3, sin embargo, con un bloque mixto de 3589,1 g de óxido de etileno y 1538,2 g de óxido de propileno.
- 35 El producto tiene un índice de OH de 59,1 mg de KOH/g y un contenido de dobles enlaces de 2 mmol/kg.

Ejemplo comparativo 6

- Como el ejemplo 3, sin embargo, con un bloque mixto de 1719,8 g de óxido de etileno y 3407,5 g de óxido de propileno.
- El producto tiene un índice de OH de 58,5 mg de KOH/g y un contenido de dobles enlaces de 4 mmol/kg.

Ejemplo comparativo 7

- En un matraz de vidrio a presión de 10 l, bajo gas protector (nitrógeno), se colocan 746,7 g de un compuesto iniciador de poli(oxipropilen)triol (índice de OH = 431 mg de KOH/g) que fue fabricado mediante catálisis por triflato de litio (100 ppm), sin separar el catalizador, a partir de glicerina y óxido de propileno, y 0,6 g de catalizador de cianuro bimetálico (100 ppm, respecto a la cantidad de poliol de cadena larga que se ha de fabricar), y se calienta hasta 105°C, con agitación. A continuación, se adiciona óxido de propileno (aproximadamente 100 g) de una vez, hasta que la presión total haya subido hasta 150 kPa. Sólo se adiciona más óxido de propileno cuando se observa una caída acelerada de la presión. Esta caída acelerada de la presión indica que el catalizador está activado. A continuación, se adiciona el óxido de propileno restante (5153,3 g) de forma continua, a una presión total constante de 150 kPa. Despues de la adición completa de óxido de propileno y despues de 5 horas de reacción posterior a 105°C, se eliminan por destilación fracciones volátiles a 105°C (0,1 kPa) y, a continuación, se enfria hasta temperatura ambiente.

El polioléter de cadena larga obtenido posee un índice de OH de 54,4 mg de KOH/g y un contenido de dobles enlaces de 10 mmol/kg.

Fabricación de espumas blandas de poliuretano

Fabricación de espumas blandas moldeadas:

- 5 **Espuma suelta**
- a) Espuma moldeada en frío
- 10 Se pesa la composición de poliol conforme a la indicación de la formulación, en una balanza rápida de laboratorio. Aquí se envasa el poliéter (dado el caso, la mezcla de poliéteres) correspondiente en el vaso de cartón usual en el laboratorio, previsto para ello, y se templa a 25°C. Después de girar brevemente, se efectúa la adición de todos los aditivos necesarios conforme a las indicaciones de la instrucción de la formulación. Después de templar la composición de polioléteres a 25°C, se agita la muestra durante 30 s con el mecanismo agitador LM-34 a la velocidad máxima (4200 rpm), para lograr una mezcla homogénea y para garantizar una carga uniforme con aire. Se debe prestar atención a que el plato agitador no toque el piso de chapa del recipiente.
- 15 En un vaso apropiado, se pesa la mezcla de isocianato/isocianato templada a 25°C, conforme a la indicación de masa, en una balanza rápida de laboratorio. Se transfiere la cantidad de isocianato así preparada al recipiente de reacción con la formulación de poliéter. Aquí debe tenerse en cuenta que el tiempo de derrame del componente de isocianato asciende a aproximadamente 3 s. A continuación, se mezclan con agitación los componentes en el recipiente de reacción, mediante el mecanismo agitador LM-34, a 4200 rpm. Cuando la mezcla comienza a formar una crema (comienza a montar), se transfiere inmediatamente una parte de la mezcla de reacción en un paquete de papel estabilizado mediante una caja de madera.
- 20 El tiempo de inicio es el periodo de tiempo desde el comienzo del mezclado hasta el comienzo claramente reconocible de la reacción.
- 25 El tiempo de fraguado ("tiempo hasta la formación de hilos") es una medida de la reacción de formación de polímeros. Se determina introduciendo repetidamente una varita cilíndrica delgada de madera en la mezcla de reacción que monta, poco tiempo antes del punto de fraguado esperado (valor por experiencia). El periodo de tiempo desde el comienzo del mezclado hasta el momento en que al retirar la varita cilíndrica de madera se forman o quedan suspendidos hilos (sistemas de TDI o TDI/MDI) o granos (sistemas de MDI), vale como tiempo de fraguado.
- 30 Por tiempo de montado se entiende el periodo de tiempo entre el comienzo del mezclado y la extensión máxima vertical de la espuma.
- 35 b) Espuma de formación en caliente
- 40 Se mezclan el poliéter, el agua, el activador y el estabilizante durante 30 s (mecanismo agitador LM-34, 4200 rpm), luego se pesa el reticulante (octoato de estaño SO) y se mezcla con la mezcla de reacción. Luego se adiciona la cantidad calculada de isocianato al recipiente de reacción con la formulación de poliéter. Aquí debe prestarse atención a que el tiempo de derrame del componente de isocianato asciende a aproximadamente 3 s. A continuación, se mezclan con agitación los componentes en el recipiente de reacción, mediante el mecanismo agitador LM-34, a 4200 rpm.
- 45 Cuando la mezcla comienza a ser cremosa (comienza a montar) se transfiere inmediatamente una parte de la mezcla de reacción a un paquete de papel estabilizado mediante una caja de madera.
- Tiempo de montado: por tiempo de montado se entiende el periodo de tiempo entre el comienzo del mezclado y la extensión máxima vertical de la espuma. En la espuma caliente también puede observarse un desinflado.
- 30 s después del final del tiempo de montado, se coloca el paquete dentro de una estufa a 150°C. Tiempo de permanencia: 5 min.
- Pieza moldeada (espuma moldeada en frío)**
- 50 Se transfiere la mezcla de reacción a un molde (temperatura del molde: 50-60°C) que está provisto de un agente de desmoldeo usual en el mercado. Se cierra el molde con una tapa, se introduce en una prensa o en un cierre, para contrarrestar la presión del espumado y mantener cerrado el molde. Después de 5 min., se extrae la tapa y se procesa la espuma mediante compresión mecánica (por ejemplo, a mano, con punzones o con cilindros o por reducción de presión), hasta que la espuma sea de alvéolos abiertos (exenta de contracción).

Pieza moldeada (espuma moldeada en caliente)

Se transfiere la mezcla de reacción a un molde (temperatura del molde: 40-45°C), se cierra el molde mediante una tapa perforada.

5 30 s después del final del tiempo de montado (desinflado), se coloca el molde dentro de una estufa a 150°C. Tiempo de permanencia: 15 min.

Después de desmoldear, en el molde caliente se pulveriza un agente de desmoldeo (Acmos® 32-574, Acmos Chemie GmbH & Co., D-28199 Bremen).

Ejemplo comparativo 8

Se mezclaron de forma intensiva:

100 partes en peso	del poliéter del ejemplo comparativo 7
3,0 partes en peso	agua
0,5 partes en peso	estabilizante de silicona (OS® 15, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
0,1 partes en peso	N,N'-dimetil-etanolamina (DMEA)
0,05 partes en peso	catalizador amínico (Niax® A1, empresa Witco Osi)
0,34 partes en peso	octoato de estaño
35,6 partes en peso	toluilen-diisocianato (65% en peso del isómero 2,4-, 35% en peso del isómero 2,6-; Desmodur® T 65, Bayer AG)

10 y se espumaron para obtener una espuma. El bloque presentaba una fisura interna horizontal, que no pudo corregirse ni por la variación del catalizador de estaño (de 0,24 a 0,38 partes en peso) ni por la variación de la relación NCO/OH (índice 102-108).

Ejemplo comparativo 9

Se mezclaron de forma intensiva:

100 partes en peso	del poliéter del ejemplo comparativo 4
4,0 partes en peso	agua
0,4 partes en peso	estabilizante de silicona (OS® 25, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
0,1 partes en peso	DMEA
0,05 partes en peso	catalizador amínico (Niax® A1, empresa Witco Osi)
0,18 partes en peso	octoato de estaño
51,2 partes en peso	toluilen-diisocianato (80% en peso del isómero 2,4-, 20% en peso del isómero 2,6-; Desmodur® T 80, Bayer AG)

15 y se espumaron para obtener un bloque de espuma. Resultó una espuma exenta de fisuras, abierta, con estructura celular regular.

Ejemplo comparativo 10

Se mezclaron de forma intensiva:

100 partes en peso	del poliéter del ejemplo comparativo 6
4,0 partes en peso	agua
0,4 partes en peso	estabilizante de silicona (OS® 25, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
0,1 partes en peso	DMEA
0,05 partes en peso	catalizador amínico (Niax® A1, empresa Witco Osi)
0,18 partes en peso	octoato de estaño

51,2 partes en peso	Desmodur® T 65
---------------------	----------------

y se espumaron para obtener un bloque de espuma. Resultó una espuma exenta de fisuras con estructura celular regular.

Ejemplo 11

5 En una formulación para lograr calidades super-blandas, se espumó el poliéter del ejemplo 5 como mezcla con un poliéter activo convencional; se mezclaron de forma intensiva:

75 partes en peso	del poliéter del ejemplo 5
25 partes en peso	un poliéter trifuncional con un índice de OH de 35 mg de KOH/g y más de 80% en moles de grupos OH primarios (Desmophen® 3900 I, Bayer AG)
3,50 partes en peso	agua
0,8 partes en peso	estabilizante de silicona (OS® 15, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
0,7 partes en peso	DMEA
0,25 partes en peso	catalizador amínico (catalizador 33LV de la empresa Air Products GmbH, D-45527 Hattingen)
2,0 partes en peso	TCPP (fosfato de tricloropropilo)
45,4 partes en peso	Desmodur® T 80

y se espumaron para obtener un bloque de espuma. Resultó una espuma muy blanda y elástica, exenta de fisuras, con estructura celular regular.

Ejemplo 12

Se mezclaron de forma intensiva:

100 partes en peso	del poliéter del ejemplo 2
3,0 partes en peso	agua
0,8 partes en peso	estabilizante de silicona (OS® 22, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
0,1 partes en peso	DMEA
0,05 partes en peso	catalizador amínico (Niax® A1, empresa Witco Osi)
0,18 partes en peso	octoato de estaño
40,5 partes en peso	Desmodur® T 80

10 y se espumaron para obtener un bloque de espuma. Resultó una espuma exenta de fisuras.

Ejemplo comparativo 13 (espuma suelta formada en frío)

Formulación:	
50,0 partes en peso	del poliéter del ejemplo comparativo 1
50,0 partes en peso	un poliéter trifuncional con un índice de OH de 28 mg de KOH/g y más del 80% en moles de grupos OH primarios (Desmophen® VP PU 10WF22, Bayer AG)
3,6 partes en peso	agua
0,15 partes en peso	catalizador amínico (Niax® A1, empresa Witco Osi)
0,4 partes en peso	catalizador amínico (catalizador 33LV de la empresa Air Products GmbH, D-45527 Hattingen)
1,25 partes en peso	dietanolamina
0,50 partes en peso	estabilizante de silicona Tegostab® B 8708, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen) 4,4'-difenilmetano-diisocianato de alto contenido de monómeros, con componentes

62,8 partes en peso	poliméricos y un contenido de NCO de 32,3% en peso (VP PU Desmodur® 3230, Bayer AG)
---------------------	---

Se obtuvo una espuma suelta de buena calidad.

Ejemplo 14 (espuma moldeada en caliente)

Formulación:	
100,0 partes en peso	del poliéter del ejemplo 2
3,5 partes en peso	agua
0,05 partes en peso	octoato de estaño
0,15 partes en peso	catalizador amínico (Niax® A1, empresa Witco Osi)
1,0 partes en peso	estabilizante de silicona (Tegostab® B 4900, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
62,8 partes en peso	Desmodur® T 80

Se obtuvo una espuma moldeada de buena calidad. Para determinar la permeabilidad de la espuma al aire, se determinó su resistencia al flujo frente a una corriente de aire, mediante el conjunto de aparatos representado en las figuras 1-3.

5 El conjunto de aparatos está compuesto por un cilindro de vidrio, cuyo diámetro interno asciende a 36 mm, provisto de una graduación en milímetros de 0 a 350, y un tubo interno con un diámetro interno de 7 mm. Este tubo interno termina arriba en una pieza en T, a la que por un lado se conecta la entrada de aire y por el otro lado se conecta la manga con el cabezal medidor. La manga para el cabezal medidor posee un diámetro interno de 12 mm y una

10 longitud de 1,80 m. El cilindro de vidrio está cerrado por abajo y puede llenarse de agua a través del embudo adosado hacia atrás. El aparato de examen se conecta a través de dos llaves, un reductor de presión y una manga de cualquier longitud, a una fuente de aire a presión, ajustando el reductor de presión a aproximadamente 200 kPa. Se llena el recipiente de vidrio con agua destilada hasta que el borde inferior del menisco alcanza la marca del nivel de agua. Entonces se abre la llave 1 y se modifica la velocidad de corriente en la llave 2 hasta que el borde inferior 15 del menisco de la columna interna alcance la marca de 0 mm y con ello se ajuste una presión previa de 100 mm de columna de agua. Después de ajustar la presión previa, se coloca el cabezal medidor sin presión sobre la muestra y se lee la altura de la columna de agua que se establece en el tubo interno. Ésta equivale a la resistencia al flujo de la muestra.

20 Se determinaron los siguientes valores: resistencia del núcleo de espuma al flujo: 100 mm de columna de agua; resistencia de la espuma con cubierta al flujo: 300 mm de columna de agua.

Ejemplo comparativo 15 (espuma moldeada en caliente)

Formulación	
100,0 partes en peso	del poliéter del ejemplo comparativo 1
3,5 partes en peso	agua
0,15 partes en peso	catalizador amínico (Niax® A1, empresa Witco Osi)
0,10 partes en peso	octoato de estaño
0,50 partes en peso	estabilizante de silicona (Tegostab® B 4900, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
40,6 partes en peso	®Desmodur T 80

Se obtuvo una espuma moldeada de buena calidad. Se determinó la resistencia al flujo de la muestra, mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 12. Se midieron los siguientes valores: resistencia del núcleo de espuma al flujo: 50 mm de columna de agua; resistencia de la espuma con cubierta al flujo: 160 mm de columna de agua.

25 **Ejemplo comparativo 16 (espuma moldeada en caliente)**

30,0 partes en peso	del poliéter del ejemplo 1
70,0 partes en peso	Desmophen® 3426 L

3,5 partes en peso	agua
0,09 partes en peso	octoato de estaño
1,00 partes en peso	estabilizante de silicona (Tegostab® B 4900, Th. Goldschmidt AG, D 45127 Essen)
40,6 partes en peso	Desmodur® T 80

Se obtuvo una espuma moldeada de buena calidad.

REIVINDICACIONES

1. Espuma blanda de poliuretano, obtenible mediante la reacción de poliisocianatos y polioléteres fabricados mediante catálisis por cianuros bimetálicos (catálisis de DMC), que presentan al menos un bloque mixto de óxido de etileno-óxido de propileno y poseen un peso molecular numérico medio de entre 700 y 50000 g/mol, caracterizada porque para su fabricación se usa un polioléter fabricado mediante catálisis de cianuros bimetálicos, al que después de un bloque mixto de óxido de etileno-óxido de propileno (bloque mixto de OE/OP) se había añadido un bloque de óxido de propileno terminal.
2. Espuma blanda de poliuretano conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque se trata de una espuma moldeada en caliente.
3. Espuma blanda de poliuretano conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque se trata de una espuma de bloque.
4. Espuma de bloque de poliuretano conforme a la reivindicación 3, caracterizada porque los bloques mixtos de óxido de etileno-óxido de propileno del polioléter usado para su fabricación, fabricado mediante catálisis por cianuro bimetálico, están compuestos en al menos el 50% en moles por unidades de óxido de polioxipropileno.
5. Espuma blanda de poliuretano, obtenible por la reacción de poliisocianatos y polioléteres fabricados mediante catálisis de cianuros bimetálicos (catálisis de DMC) sin separación del catalizador, que presentan al menos un bloque mixto de óxido de etileno-óxido de propileno y poseen un peso molecular numérico medio de entre 700 y 50000 g/mol, caracterizada porque para su fabricación se usa un polioléter fabricado mediante catálisis de cianuro bimetálico, que presenta un bloque mixto terminal de OE/OP y una proporción de grupos OH primarios de más del 50% en moles.
6. Espuma blanda de poliuretano conforme a la reivindicación 5, caracterizada porque se trata de una espuma moldeada en frío.
7. Espuma blanda de poliuretano conforme a la reivindicación 5, caracterizada porque se trata de una espuma de bloque.

25

Figura 1

Medidor de resistencia al flujo

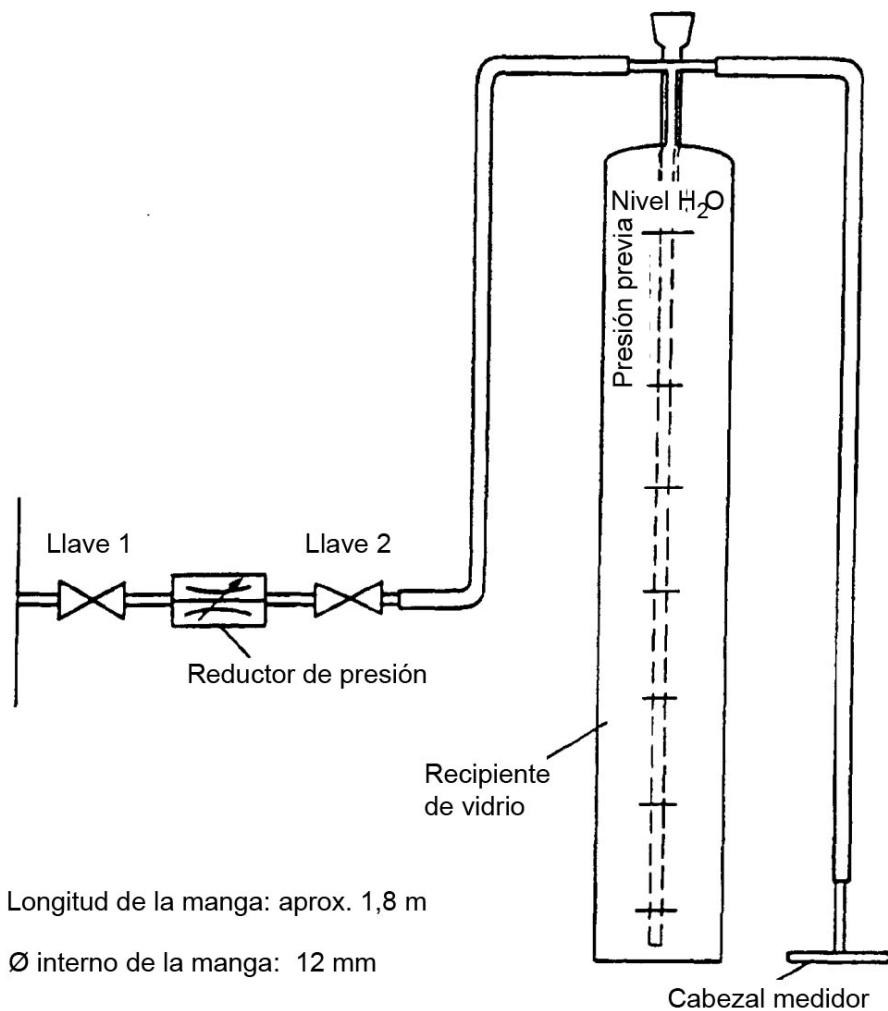


Figura 2

Recipiente de vidrio para el medidor de resistencia al flujo

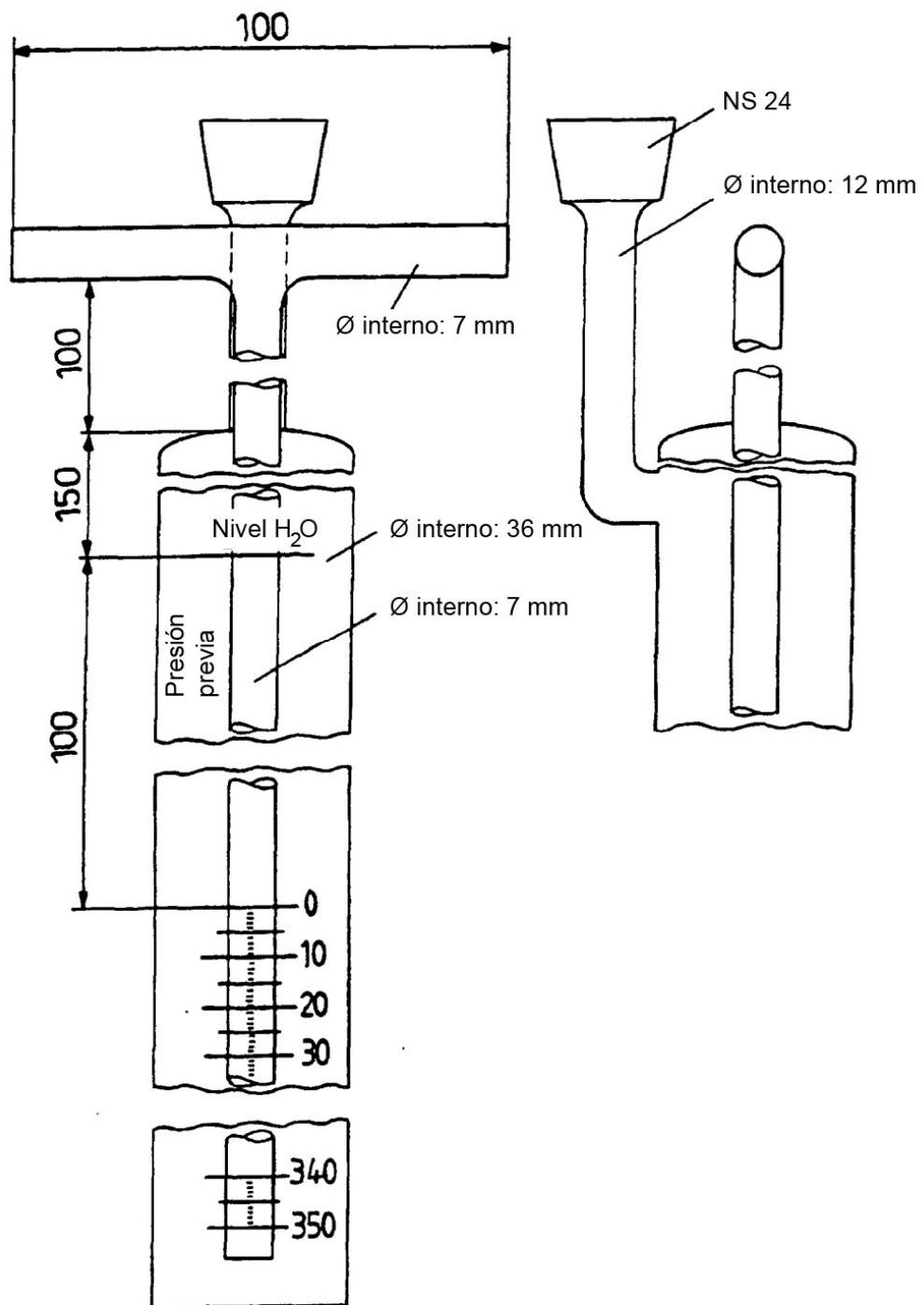


Figura 3

Cabezal medidor para el medidor de resistencia al flujo

