

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 381**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2016 PCT/US2016/038427**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17003749**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2016 E 16734813 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2022 EP 3317321**

54 Título: **Método para elaborar copolímeros de óxido de propileno/óxido de etileno usando catalizadores de cianuro de metal doble y copolímeros elaborados de esta manera**

30 Prioridad:

30.06.2015 US 201562187130 P

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

04.11.2022

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**MASY, JEAN-PAUL;
BABB, DAVID, A. y
AMICI-KROUTILOVA, IRENA**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Observaciones:

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

ES 2 927 381 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

Método para elaborar copolímeros de óxido de propileno/óxido de etileno usando catalizadores de cianuro de metal doble y copolímeros elaborados de esta manera

La presente invención se refiere a métodos para elaborar copolímeros de óxido de propileno/óxido de etileno.

Los copolímeros de óxido de propileno/óxido de etileno se elaboran en cantidades industriales. Estos se usan ampliamente como materia prima para elaborar poliuretanos. Los copolímeros en la mayoría de los casos son copolímeros de principalmente óxido de propileno y una menor cantidad de óxido de etileno.

El óxido de etileno polimerizado tiene dos efectos principales sobre las propiedades del copolímero. En primer lugar, este hace que el copolímero sea más hidrófilo. Esto puede ser beneficioso en algunos casos, ya que puede mejorar la compatibilidad del copolímero con otros componentes de una formulación de formación de poliuretano.

En segundo lugar, el óxido de etileno forma un grupo hidroxilo primario cuando se polimeriza al final de las cadenas poliméricas. Los grupos hidroxilo primarios son más reactivos frente a los grupos isocianato que los grupos hidroxilo principalmente secundarios que se forman cuando se añade óxido de propileno al final de la cadena. El aumento de la reactividad es frecuentemente beneficioso y, en algunos casos, incluso esencial. Por lo tanto, un tipo muy común de copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno tiene extremos de cadena que se protegen terminalmente homopolimerizando el óxido de etileno para proporcionar un alto contenido de hidroxilo primario y obtener la reactividad deseada. Por ejemplo, los poliésteres de poliéter usados en la elaboración de espumas de alta resiliencia son comúnmente polímeros de poli(óxido de propileno) protegidos terminalmente con el 10 al 20 % en peso de óxido de etileno. Estos normalmente tienen pesos equivalentes de 1200 a 3000 y el 70 % o más de los grupos hidroxilo son primarios.

Los polímeros protegidos terminalmente con óxido de etileno casi siempre se elaboran en una polimerización aniónica usando hidróxido de potasio u otra base fuerte como catalizador de polimerización. Como se sabe bien, existen importantes inconvenientes en estos métodos de polimerización aniónica. Uno consiste en que el óxido de propileno se isomeriza en presencia de bases fuertes para producir alcohol propenílico y/o alcohol alílico. Estos alcoholes funcionan como iniciadores monofuncionales y, por lo tanto, el producto de poliéter es una mezcla de los compuestos polifuncionales y compuestos monofuncionales deseados. Los productos con un peso equivalente de 1500 o superior elaborados en un proceso de polimerización aniónica pueden contener el 25 % o más de especies monofuncionales.

El segundo problema con la polimerización aniónica consiste en que el poliol se debe procesar escrupulosamente para retirar los residuos del catalizador. Esto añade un gasto considerable al proceso de fabricación.

La solución posible para ambos problemas consiste en producir el poliéter usando un complejo de catalizador de cianuro de metal doble (DMC, por sus siglas en inglés). Se sabe que estos catalizadores producen poliéteres que tienen bajos niveles de impurezas monofuncionales. Además, los residuos del catalizador pueden quedar en el producto, por lo que los costes de fabricación son potencialmente más bajos.

Desafortunadamente, se sabe bien que los catalizadores de DMC no pueden producir poli(óxido de propileno) protegidos terminalmente con óxido de etileno, excepto en el caso de las protecciones terminales muy cortas y solo en circunstancias limitadas. A pesar de la creciente adopción de la tecnología de catalizadores de DMC para elaborar homopolímeros de poli(óxido de propileno) y algunos copolímeros aleatorios de óxido de propileno/óxido de etileno, esta tecnología no ha encontrado aceptación comercial para producir poliéter que tenga protecciones terminales de óxido de etileno o altas proporciones de grupos hidroxilo primarios.

Se han realizado algunos intentos para sortear este problema formando copolímeros de bloques usando catalizadores de DMC. Estos tienen un segmento de homopolímero de poli(óxido de propileno) interno y uno o más bloques externos que se elaboran copolimerizando óxido de propileno y óxido de etileno. Esto permite que se aumente algo la proporción de grupos hidroxilo primarios. Por lo tanto, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. N.º 5.648.559, un poli(óxido de propileno) de peso molecular 700 se alcoxila con una mezcla de hasta aproximadamente el 13 % de óxido de etileno y del 87 al 100 % de óxido de propileno y, a continuación, se protege terminalmente con una mezcla de óxido de alquileño que contiene el 40 % o más de óxido de etileno. El poliéter tiene un segmento de poli(óxido de propileno) más interno que constituye algo más del 10 % del peso del polímero, un segmento intermedio que tiene del 0 al 13 % en peso de óxido de etileno polimerizado y un segmento más externo que contiene el 40 % o más de óxido de etileno. El segmento más externo puede constituir como máximo hasta el 50 % del peso del polímero. Sin embargo, esto produce polioles que tienen como máximo aproximadamente el 39 % de grupos hidroxilo primarios.

La Patente de EE. UU. N.º 6.884.826 describe un proceso en el que un iniciador propoxilado se alcoxila con óxido de propileno por sí solo y, a continuación, con una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno, en la que la proporción de óxido de etileno se aumenta hasta el 100 % a medida que avanza la reacción. A continuación, se

añade una protección terminal corta de óxido de etileno. Por lo tanto, el producto tiene un gran bloque interno de óxido de propileno homopolimerizado, protegido terminalmente con un bloque de óxido de etileno y óxido de propileno copolimerizados y, finalmente, un bloque corto de óxido de etileno homopolimerizado. La presente patente indica contenidos de hidroxilo primario de aproximadamente el 50 al 68 por ciento. Sin embargo, los productos se caracterizan en la patente como "turbios". Además, la protección terminal de poli(óxido de etileno) provoca un gran aumento de la viscosidad del producto, como se indica en la Tabla V de la patente. Sin la protección terminal, el proceso de la Patente de EE. UU. N.º 6.884.826 sigue produciendo un producto turbio, al tiempo que tiene un contenido de hidroxilo primario muy bajo. Esta turbidez y alta viscosidad son problemas significativos, especialmente cuando el polímero se usa para elaborar poliuretanos. La turbidez indica que se está produciendo algo de cristalización, lo que afecta adversamente a la estabilidad durante el almacenamiento y a la compatibilidad con otros materiales en una formulación de espuma. La alta viscosidad aumenta la energía necesaria para procesar el polímero a través del equipo y también puede imponer límites a las formulaciones que incluyen el polímero. Un inconveniente adicional de este proceso es la necesidad de realizar la protección terminal con óxido de etileno al final, lo que aumenta la complejidad y el coste.

US 2005/0096488 describe otro proceso más que evita el problema de producir altas cantidades de hidroxilos primarios usando un catalizador de DMC. En el documento US 2005/0096488, el óxido de propileno se polimeriza usando el catalizador de DMC y, a continuación, se polimeriza una protección terminal de óxido de etileno en el extremo de la cadena en una polimerización aniónica, usando un catalizador de hidróxido de potasio convencional. Este proceso funciona desde un punto de vista tecnológico, pero reintroduce la necesidad de retirar los residuos de catalizador después de la etapa de polimerización aniónica y, por lo tanto, se pierde gran parte de la ventaja de usar un catalizador de DMC en primer lugar.

La presente invención es, en un aspecto, un polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 1500 a 3000, comprendiendo el polímero aleatorio una o más cadenas de poliéter que se extienden desde el residuo de un propoxilato que contiene hidroxilo de glicerina o trimetilolpropano que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 120 a 160, en donde tal/es cadena/s de poliéter incluye/n i) un bloque interno de óxido de propileno-co-óxido de etileno que contiene del 95 al 99 % en peso de óxido de propileno polimerizado, del 1 al 5 % en peso de óxido de etileno polimerizado y no más del 2 % de otros monómeros copolimerizados, basándose en el peso del bloque interno de óxido de propileno-co-etileno, y ii) un bloque terminal de óxido de propileno-co-óxido de etileno que contiene del 30 al 75 % de óxido de etileno, del 25 al 70 % en peso de óxido de 1,2-propileno polimerizado y no más del 2 % de otros monómeros copolimerizados, basándose en el peso del bloque terminal de óxido de propileno-co-óxido de etileno, en donde:

el bloque o los bloques internos de óxido de propileno-co-óxido de etileno constituyen del 41 al 73 % del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno);

el bloque o los bloques externos de óxido de propileno-co-óxido de etileno constituyen del 25 al 49 % del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno);

los bloques internos y externos constituyen en conjunto al menos el 90 % del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno);

del 40 al 55 % de los grupos hidroxilo del polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) son hidroxilos primarios y

el óxido de etileno polimerizado constituye del 10 al 25 % del peso del polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno).

La invención también es un método para elaborar una espuma de poliuretano que tiene una resiliencia de al menos el 50 % en la prueba de rebote de bola de la norma ASTM D3574 y una densidad de espuma de 20 a 80 kg/m³, que comprende hacer reaccionar, en una o más etapas y en presencia de al menos un tensioactivo estabilizador de espuma y al menos un catalizador para la reacción de un grupo hidroxilo con un grupo isocianato, reactivos de formación de poliuretano que comprenden uno o más polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 g/mol, al menos un poliisocianato y agua, en donde (I) el/los poliol/es que tiene/n un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 g/mol constituyen al menos el 55 % en peso de los reactivos de formación de poliuretano y (II) al menos el 20 % en peso de dicho/s poliol/es que tiene/n un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 g/mol es uno o más polímeros aleatorios de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) del primer aspecto de la invención.

La invención también es un proceso para elaborar un poliéter poliol, que comprende:

- a) activar un complejo de catalizador de DMC en presencia de al menos un iniciador que contiene hidroxilo que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 175 y una mezcla del 95 al 99 % en peso de óxido de 1,2-propileno, del 1 al 5 % en peso óxido de etileno y del 0 al 2 % en peso de otros monómeros copolimerizables;

b) polimerizar una mezcla de óxidos que contiene óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno sobre el/los iniciador/es que contiene/n hidroxilo en presencia del catalizador de DMC activado para producir un polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) que tiene uno o más grupos hidroxilo terminales; en donde

5 i) en una primera etapa, la mezcla de óxidos introducida en la reacción contiene del 95 al 99 % en peso de óxido de 1,2-propileno, del 1 al 5 % en peso de óxido de etileno y del 0 al 2 % en peso de otros monómeros copolimerizables, hasta el momento en que se polimeriza del 55 al 75 % de la cantidad total de la mezcla de óxidos, y el resto de la mezcla de óxido se introduce posteriormente en la reacción en una segunda etapa alimentándola a la reacción en condiciones de polimerización como una alimentación de óxido en la que la concentración de óxido de etileno en la alimentación de óxido se aumenta de forma continua o intermitente hasta que la alimentación de óxido contiene del 90 al 100 % en peso de óxido de etileno, del 0 al 10 % en peso de óxido de 1,2-propileno y del 0 al 2 % en peso de otros monómeros copolimerizables, basándose en el peso de la alimentación de óxido,

10 ii) la alimentación de óxido se interrumpe después de que la concentración de óxido de etileno en la alimentación de óxido alcance el 90 %, pero antes o al mismo tiempo que la concentración de óxido de etileno en la alimentación de óxido alcance el 100 % en peso, y la mezcla de reacción se digiere después de eso, y, además, en donde

15 ii) el polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) tiene un peso equivalente de hidroxilo de 1500 a 3000, contiene del 10 al 25 % en peso de óxido de etileno polimerizado y contiene del 40 al 55 % de grupos hidroxilo primarios.

25 El polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de la invención tiene una turbidez y una viscosidad sorprendentemente bajas. A pesar de su moderado contenido de hidroxilo primario, este produce espuma de buena calidad y alta resiliencia en procesos de formación de espuma tanto en placas como de moldeo. El proceso para elaborar el poliol permite obtener los beneficios de la catálisis de cianuro de metal doble, incluyendo tiempos de ciclo cortos y la capacidad de evitar una costosa etapa de retirada del catalizador. No es necesario realizar una protección terminal con óxido de etileno, por lo que se evitan las etapas del proceso y las desventajas del producto (tales como la turbidez y la alta viscosidad) asociadas a la protección terminal con óxido de etileno.

30 En primer lugar, se describirá el proceso para fabricar el polímero aleatorio de óxido de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de la invención.

35 En este proceso, se activa un complejo de catalizador de DMC en presencia de al menos un iniciador que contiene hidroxilo y una mezcla del 95 al 99 % en peso de óxido de 1,2-propileno, del 1 al 5 % en peso de óxido de etileno y del 0 al 2 % de un monómero copolimerizable adicional.

40 Los catalizadores de cianuro de metal doble adecuados incluyen los descritos, por ejemplo, en las Patentes de EE. UU. N.º 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335 y 5.470.813. Algunos catalizadores de DMC adecuados se pueden representar mediante la fórmula



50 en donde M y M³ son, cada uno, metales; M¹ es un metal de transición diferente a M, cada X representa un grupo diferente al cianuro que se coordina con el ion de M¹; M² es un metal de transición; A representa un anión; b, c y d son números que reflejan un complejo electroestáticamente neutro; r es de 4 a 6; t es de 0 a 2; x e y son números enteros que equilibran las cargas en la sal metálica M³_xA_y, y n es cero o un número entero positivo. La fórmula anterior no refleja la presencia de agentes complejantes neutros, tales como t-butanol que frecuentemente están presentes en el complejo de catalizador de DMC.

55 M y M³ son, cada uno, preferiblemente un ion de metal seleccionado independientemente del grupo que consiste en Zn²⁺, Fe²⁺, Co⁺²⁺, Ni²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al⁺³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Mn²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, La³⁺ y Cr³⁺, prefiriéndose Zn²⁺.

60 M¹ y M² son preferiblemente Fe³⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Ir³⁺, Ni²⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Ni²⁺, Pd²⁺ y Pt²⁺. Entre los anteriores, los que están en el estado de oxidación más tres son más preferidos como metal de M¹ y M². El Co⁺³ y Fe⁺³ son incluso más preferidos y el Co⁺³ es el más preferido.

Los aniones A adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, haluros, tales como cloruro, bromuro y yoduro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato, un alcanosulfonato, tal como metanosulfonato, un arilensulfonato, tal como p-toluenosulfonato, trifluorometanosulfonato (triflato) y un carboxilato C₁₋₄. Se prefiere especialmente el ion de cloruro.

r es preferiblemente 4, 5 o 6, preferiblemente 4 o 6 y con máxima preferencia 6; t es preferiblemente 0 o 1, con máxima preferencia 0. En la mayoría de los casos, r + t será igual a seis.

Un tipo adecuado de catalizador de DMC es un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc, como se describe, por ejemplo, en cualquiera de las Patentes de EE. UU. N.º 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335 y 5.470.813. Un tipo especialmente preferido de catalizador de DMC es el complejo con t-butanol.

La cantidad de complejo de catalizador de DMC se expresa generalmente en términos de partes en peso de metales en el catalizador por partes por millón en peso del producto. Una cantidad adecuada es, por ejemplo, de 5 a 500 partes por millón, especialmente de 5 a 200 partes por millón, de 5 a 100 partes por millón o de 5 a 50 partes por millón.

Si se desea, la polimerización catalizada por DMC se puede realizar en presencia de un compuesto MG3-15LA, como se describe en WO 2012/091968.

El iniciador es un propoxilato de glicerina o trimetilolpropano, que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175, especialmente de 120 a 160.

El catalizador de DMC se activa en presencia del iniciador y una mezcla del 95 al 99 % en peso de óxido de 1,2-propileno y del 1 al 5 % en peso de óxido de etileno. Si cualquier otro monómero copolimerizable está presente en esta etapa, este constituye el 2 % o menos del peso combinado de todos los monómeros. Tales otros monómeros preferiblemente están presentes en una cantidad del 0,5 % o menos en peso y, con máxima preferencia, están ausentes durante esta etapa. La etapa de activación se puede combinar con la primera etapa de la etapa de polimerización, añadiendo algunos o todos los monómeros a polimerizar en la primera etapa de la etapa de polimerización y activando el catalizador en presencia de esos monómeros. Alternativamente, se puede realizar como una etapa separada. En este último caso, los monómeros añadidos durante la etapa de activación pueden constituir, por ejemplo, del 0,5 al 5 % del peso del producto.

En la etapa de activación, el catalizador de DMC se combina con el iniciador y, de forma típica, con una pequeña cantidad de una mezcla de óxidos, como se acaba de describir, y la combinación se somete a condiciones de polimerización hasta el momento en que comienza la polimerización. De forma típica, hay algún período de inactividad durante el que se observa poca o ninguna polimerización. A esto le sigue el inicio de la polimerización rápida y el consumo de la mezcla de óxidos. Debido a que la etapa de activación se realiza en presencia de una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno, se puede evitar la formación de un gran bloque de óxido de propileno homopolimerizado.

Una vez que se activa el catalizador de DMC, se polimeriza una mezcla de óxidos sobre el iniciador. Esto se realiza en dos etapas. En la primera etapa, la mezcla de óxidos contiene del 95 al 99 % en peso de óxido de 1,2-propileno y del 1 al 5 % en peso de óxido de etileno. Esta mezcla de óxidos puede contener uno o más monómeros en las cantidades descritas con respecto a la etapa de activación, pero estos monómeros preferiblemente están ausentes. Esta mezcla de óxidos constituye del 41 al 73 %, preferiblemente del 50 al 73 % y con máxima preferencia del 50 al 69 % del peso total del producto. El peso total del producto se considera como el peso del/de los compuesto/s iniciador/es más el peso total de todos los óxidos de alquileno polimerizados sobre el iniciador durante la activación y las etapas posteriores de polimerización.

La mezcla de óxidos añadida y polimerizada en esta primera etapa se puede añadir al recipiente de reacción de una sola vez. Generalmente, se prefiere alimentar la mezcla de óxidos de forma continua o intermitente durante esta etapa de la polimerización, en condiciones de polimerización, para controlar las presiones internas del reactor y controlar el nivel de óxidos sin reaccionar en el recipiente de reacción a un nivel razonable, tal como hasta el 10 % en peso, preferiblemente del 1 al 6 % en peso y más preferiblemente del 1 al 4 % en peso. La mezcla de óxidos se puede alimentar a demanda durante esta primera etapa, introduciendo la mezcla de óxidos a medida que se consume, para producir una presión constante del reactor durante esta etapa.

Una vez que se ha polimerizado la mezcla de óxidos anterior, se realiza una segunda etapa alimentando la cantidad restante de la mezcla de óxidos a la reacción. A medida que se alimenta esta mezcla de óxidos restante, la concentración de óxido de etileno en la alimentación se aumenta de forma continua o intermitente hasta que la alimentación contiene del 90 al 100 % en peso de óxido de etileno, del 0 al 10 % en peso de óxido de 1,2-propileno y del 0 al 2 % de monómeros copolimerizables adicionales. Se prefiere aumentar la concentración de óxido de etileno en la alimentación hasta al menos el 95 % y más preferiblemente hasta al menos el 98 % en peso.

La alimentación de óxido de la segunda etapa de la polimerización se realiza en condiciones de polimerización. La alimentación de óxido añadida durante esta etapa puede contener pequeñas cantidades de otros monómeros copolimerizables, como se ha descrito anteriormente, pero como antes, preferiblemente está desprovisto de tales monómeros adicionales.

- 5 La concentración de óxido de etileno en la alimentación de óxido de la segunda etapa se puede aumentar linealmente con el tiempo o por etapas. Si esta se aumenta por etapas, se puede aumentar en al menos dos, al menos tres, al menos 4 o al menos 5 etapas, o cualquier número mayor de incrementos. Los diversos incrementos no necesitan ser iguales en duración o en las cantidades de óxidos alimentados durante cada etapa. En cualquier momento durante la alimentación de óxido, la concentración de óxido de etileno en la alimentación de óxido puede estar dentro del 30 %, dentro del 20 % o dentro del 10 % de la concentración que se habría logrado en ese momento si la concentración de óxido de etileno en la alimentación de óxido se aumentara linealmente con el tiempo.
- 10 La concentración promedio de óxido de etileno alimentado durante la segunda etapa de la polimerización puede ser, por ejemplo, del 30 al 75 % o del 30 al 60 % del peso combinado de todos los monómeros alimentados durante la segunda etapa. La concentración promedio de óxido de 1,2-propileno añadido durante esta segunda etapa puede constituir del 25 al 70 % o del 40 al 60 % del peso combinado de todos los monómeros alimentados durante la segunda etapa.
- 15 Como antes, la velocidad de alimentación durante esta segunda etapa de la polimerización es preferiblemente tal que el nivel de óxidos sin reaccionar en el recipiente de reacción se controla para que esté a un nivel razonable, tal como hasta el 10 % en peso, preferiblemente del 1 al 6 % en peso y más preferiblemente del 1 al 4 % en peso. Como antes, los monómeros se pueden alimentar demanda durante esta segunda etapa, introduciendo los monómeros a medida que se consumen, para mantener constante la presión del reactor durante esta etapa.
- 20 La alimentación de óxido se interrumpe cuando la concentración de óxido de etileno en la alimentación es de al menos el 90 % en peso, pero no más tarde del momento en que la concentración de óxido de etileno en la alimentación alcanza el 100 % en peso. Esta se puede interrumpir en cualquier momento entre el momento en que la concentración de óxido de etileno en la alimentación alcanza el 90 % y el momento en que alcanza el 100 % en peso. El tiempo requerido para completar la alimentación de óxido (y aumentar el óxido de etileno hasta su concentración final) en esta etapa de aumento de la concentración de óxido de etileno puede ser, por ejemplo, de 30 minutos a 5 horas, preferiblemente de 1 a 3,5 horas y especialmente de 1,25 a 3,5 horas.
- 25 Al final de todas las adiciones de óxido de alquileno a la reacción (incluyendo la activación del catalizador, la primera y la segunda etapas de la etapa de polimerización), la cantidad total de óxido de etileno añadida al proceso es del 10 al 25 %, preferiblemente del 10 al 22 % y más preferiblemente del 13 al 20 % del peso total del producto, es decir, el peso combinado de todos los monómeros más el iniciador. La cantidad total de óxido de propileno añadido en el proceso es del 65 al 88 %, preferiblemente del 68 al 88 % y más preferiblemente del 70 al 84 % del peso total del producto. El iniciador constituye preferiblemente del 2 al 10 % del peso total del producto. Otros monómeros copolimerizables constituyen preferiblemente las cantidades indicadas antes, si están presentes de alguna manera.
- 30 Después de completarse la alimentación de óxido, la mezcla de reacción se digiere para completar la reacción de los óxidos de alquileno. No se realiza ninguna adición adicional de óxidos de alquileno durante o después de la etapa de digestión. La digestión incluye la exposición continua de la mezcla de reacción a las condiciones de polimerización en presencia del complejo de catalizador de DMC para polimerizar la mayoría o la totalidad de los óxidos de alquileno restantes. La cantidad de óxidos de alquileno sin reaccionar se puede reducir en esta etapa, por ejemplo, a menos del 2 %, menos del 1 % o menos del 0,5 % en peso.
- 35 El producto resultante se puede procesar si se desea separando los óxidos y las impurezas que no se han hecho reaccionar. Los residuos de catalizador se pueden retirar del producto si se desea, aunque se prefiere dejarlos con el producto.
- 40 Las condiciones de polimerización incluyen una temperatura elevada. La temperatura de polimerización es, de forma típica, de al menos 80 °C hasta aproximadamente 180 °C. Una temperatura preferida es de 120 a 160 °C. La reacción de polimerización usualmente se realiza a presiones superatmosféricas, pero se puede realizar a presión atmosférica, o incluso a presiones subatmosféricas. Las condiciones de polimerización se mantienen durante la etapa de activación, la primera y segunda etapas de polimerización y durante la digestión después de que todos los óxidos se hayan alimentado al reactor. No es necesario que las condiciones de reacción sean idénticas a lo largo de cada uno de estos períodos, siempre que se mantengan las condiciones de polimerización.
- 45 Se polimeriza suficiente mezcla de óxido en el proceso anterior para producir un polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 1500 a 3000.
- 50 El polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de la invención, en algunas realizaciones, tiene un peso equivalente de hidroxilo de 1500 a 2500 y, en otras realizaciones, tiene un peso equivalente de hidroxilo de 1500 a 2200.
- 55 El polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) tiene un peso equivalente de hidroxilo de 1500 a 3000. Este comprende una o más cadenas de poliéter que se extienden desde el residuo de un compuesto iniciador que contiene hidroxilo que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 175. Tales cadenas de poliéter incluyen un bloque interno de óxido de propileno-co-óxido de etileno que contiene del 95 al 99 % en peso de óxido de propileno polimerizado, del 1 al 5 % en peso de óxido de etileno polimerizado y no más del 2 % de otros monómeros copolimerizados, basándose en el peso del bloque interno de óxido de propileno-co-etileno. Tales cadenas de
- 60
- 65

poliéter incluyen, además, un bloque terminal de óxido de propileno-co-óxido de etileno que contiene del 30 al 75 %, preferiblemente del 30 al 60 %, en peso de óxido de etileno polimerizado, del 25 al 70 %, preferiblemente del 40 al 70 %, en peso de óxido de 1,2-propileno polimerizado y no más del 2 % de otros monómeros copolimerizados.

5 El bloque o los bloques internos de óxido de propileno-co-óxido de etileno constituyen del 41 al 73 %, preferiblemente del 50 al 73 % y más preferiblemente del 50 al 69 %, del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno).

10 El bloque o los bloques externos de óxido de propileno-co-óxido de etileno constituyen del 25 al 49 %, preferiblemente del 25 al 40 % y más preferiblemente del 30 al 40 %, del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno).

15 Los bloques internos y externos constituyen en conjunto al menos el 90 %, preferiblemente del 91 al 98 %, del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). El resto del peso está constituido por residuo del iniciador. El residuo es lo que queda del compuesto iniciador después de la retirada de los átomos de hidrógeno de hidroxilo.

20 Del 39 al 60 %, preferiblemente del 40 al 55 %, de los grupos hidroxilo del polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) son hidroxilos primarios.

25 El polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) contiene del 10 al 25 %, preferiblemente del 10 al 22 % y más preferiblemente del 13 al 20 %, en peso de óxido de etileno polimerizado. El óxido de etileno se polimeriza al azar, lo que quiere decir únicamente que el óxido de etileno está presente como mezcla con el óxido de propileno durante la polimerización, por lo que la polimerización del óxido de etileno y la del óxido de propileno tienen lugar simultáneamente. La incorporación de óxido de etileno y óxido de propileno en la cadena polimérica puede no ser estadísticamente al azar.

30 El polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) tiene una funcionalidad hidroxilo nominal igual al número promedio de grupos hidroxilo por molécula de compuesto/s iniciador/es. Como se sabe bien, la funcionalidad real de un poliéter poliol (es decir, el número promedio real de grupos hidroxilo por molécula) es menor que la funcionalidad nominal debido a determinadas reacciones secundarias que se producen durante el proceso de polimerización. Cuando se polimeriza el óxido de propileno, la reacción secundaria predominante que afecta a la funcionalidad es una isomerización del óxido de propileno en el alcohol propenílico o alcohol alílico. El alcohol propenílico o el alcohol alílico funcionan entonces como iniciador monofuncional sobre el que se pueden polimerizar el óxido de propileno y el óxido de etileno, para formar especies monofuncionales cuya presencia reduce la funcionalidad promedio del producto. Debido a que estas especies monofuncionales tienen un grupo propenilo o alilo terminal, que está insaturado, la cantidad de especies insaturadas en el producto se puede medir como indicación de la cantidad de especies monofuncionales. El copolímero aleatorio de la invención no tiene más de 0,01 miliequivalentes de instauración por gramo de copolímero. La cantidad de instauración terminal puede ser de hasta 0,007 mequiv./g o hasta 0,005 mequiv./g.

40 En la presente invención, el polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) es útil como material de partida en un proceso para elaborar espuma de poliuretano de alta resiliencia. El proceso generalmente se caracteriza por hacer reaccionar reactivos de formación de poliuretano en presencia de un tensioactivo, un agente de expansión y un catalizador. Los "reactivos de formación de poliuretano" son todos los compuestos de isocianato y todos los demás compuestos que se hacen reaccionar con los compuestos de isocianato en la etapa de curado. Los reactivos de formación de poliuretano incluyen uno o más polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 g/mol, al menos un reticulante, al menos un poliisocianato y agua. Los polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 constituyen al menos el 55 % en peso de los reactivos de formación de poliuretano y el polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de la invención constituye el 20 % en peso de dicho/s poliol/es que tiene/n un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000.

50 El polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de la invención, o una mezcla de dos o más de tales polioles, puede constituir al menos el 30 %, al menos el 40 %, al menos el 50 % o al menos el 60 % en peso de los polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000. El poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) puede constituir hasta el 100 %, hasta el 95 %, hasta el 90 %, hasta el 80 %, hasta el 75 %, hasta el 70 % o hasta el 65 % en peso del mismo.

60 Uno o más polioles adicionales que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 (*es decir*, uno o más polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000, pero que es diferente al del copolímero aleatorio de la invención) se pueden incluir en los reactivos de formación de poliuretano. Tales polioles adicionales pueden tener pesos equivalentes de hidroxilo de 1000 a 5000, preferiblemente de 1000 a 3000. Tales polioles adicionales pueden ser, por ejemplo, uno o más poliéter polioles, poliéster polioles, polímeros de polibutadieno terminados en hidroxilo, polímeros de acrilato terminados en hidroxilo y similares. Los ejemplos específicos de tales polioles incluyen, por ejemplo:

65

a) homopolímeros de óxido de etileno o una mezcla de al menos el 50 % en peso de óxido de etileno y hasta el 50 % en peso de óxido de 1,2-propileno. Tales polioles tienen preferiblemente un peso molecular promedio en número de 3000 a 12.000 y una funcionalidad nominal promedio de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4. Si están presentes, estos constituyen preferiblemente del 0,5 al 5 por ciento del peso total de los polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000. Los polioles de este tipo frecuentemente se incluyen en formulaciones de espuma de poliuretano flexible para ayudar a producir una espuma de estructura celular abierta; y

b) uno o más polímeros de al menos el 70 % en peso de óxido de 1,2-propileno y hasta el 30 % en peso de óxido de etileno, en los que al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 70 %, de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo primarios. Los polioles de este tipo pueden tener pesos moleculares promedio en número de 3000 a 8000, preferiblemente de 4500 a 6000, y pueden tener funcionalidades nominales promedio de 2 a 8, preferiblemente de 3 a 6. Tales polioles pueden contener más de 0,010 miliequivalentes de insaturación terminal y se pueden producir usando un catalizador de polimerización de hidróxido de potasio. Si están presentes, uno o más polioles de este tipo pueden constituir hasta el 80 %, hasta el 75 %, hasta el 60 % o hasta el 50 % del peso total de los polioles que tienen un peso equivalente de al menos 1000. En algunas realizaciones, tales polioles constituyen al menos el 10 %, al menos el 25 % o al menos el 40 % del peso total de los polioles que tienen un peso equivalente de al menos 1000.

Cualquiera de los polioles que tenga un peso equivalente de al menos 1000 puede contener partículas de polímero dispersas. Las partículas de polímero dispersas pueden ser, por ejemplo, partículas de poliuretano, poliuretano-urea, polihidrazida, poliurea, poliestireno y/o estireno-acrilonitrilo. El peso de cualquiera de tales partículas de polímero dispersas no se tiene en cuenta a efectos de calcular el peso equivalente de tal dispersión de polímero.

Los reactivos de formación de poliuretano pueden incluir al menos un reticulante, por lo que se entiende uno o más compuestos que tienen al menos tres grupos hidroxilo y/o átomos de hidrógeno de amina y un peso equivalente por grupo hidroxilo y/o átomo de hidrógeno de amina de hasta 150, preferiblemente hasta 100 y más preferiblemente hasta 75. El peso equivalente del reticulante es el peso molecular promedio en número dividido por el número total de grupos hidroxilo y átomos de hidrógeno de amina. Los ejemplos de reticulantes incluyen trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerina, eritritol, pentaeritrol, trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, otros aminoalcoholes que tienen un peso equivalente de hasta 150, etilendiamina, dietilentriamina, trietilenpentamina, isoforondiamina, ciclohexanodiamina, otras diaminas alifáticas que tienen un peso equivalente de hasta 150, fenilendiamina, dietiltoluendiamina y otras diaminas aromáticas que tienen un peso equivalente de hasta 150. El reticulante generalmente se usa en pequeñas cantidades, tales como de 0,1 a 2 partes, preferiblemente de 0,2 a 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso de los polioles que tienen un peso equivalente de al menos 1000.

El agua está preferiblemente presente en una cantidad de 1 a 5, preferiblemente de 1,1 a 4,5 y más preferiblemente de 1,2 a 4 partes por 100 partes en peso del/de los poliol/es que tiene/n un peso equivalente de al menos 1000.

El poliisocianato contiene al menos 2 grupos isocianato por molécula. El/los compuesto/s de poliisocianato puede/n tener, por ejemplo, un promedio de 2 a 4 o de 2,3 a 3,5 grupos isocianato por molécula. El poliisocianato tiene preferiblemente un peso equivalente de isocianato de 80 a 250, más preferiblemente de 80 a 200 y aún con mayor preferencia de 80 a 150. Los grupos isocianato pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, pero, en general, se prefieren los poliisocianatos aromáticos.

Entre los compuestos de poliisocianatos aromáticos útiles diisocianato de m-fenileno, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4-4'-bifenilo, metano-4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, triisocianato de 4,4',4'-trifenil metano, polifenilisocianato de polimetileno (PMDI), tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. También son útiles los poliisocianatos aromáticos modificados que contienen uretano, urea, biuret, carbodiimida, uretonaimina, alofanato u otros grupos formados mediante la reacción de un grupo isocianato. Un poliisocianato aromático preferido es MDI o PMDI (o una mezcla de los mismos que se conoce comúnmente como "MDI polimérico" y los productos denominados "MDI líquido" que son mezclas de MDI y derivados de MDI que tienen enlaces biuret, carbodiimida, uretonaimina y/o alofanato. Otro poliisocianato aromático preferido es el diisocianato de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés), en particular, una mezcla del 60 al 90 % del isómero 2,4 y del 10 al 40 % del isómero 2,6.

Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos incluyen diisocianato de ciclohexano, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1-metil-ciclohexano-2,4-diisocianato, 1-metil-ciclohexano-2,6-diisocianato, diisocianato de metileno diciclohexano, diisocianato de isoforona y diisocianato de hexametileno.

La cantidad de poliisocianato, en algunos casos, se selecciona junto con las cantidades de otros ingredientes de tal manera que la espuma tenga un contenido de segmento duro del 2 al 45 % en peso. Para los fines de la presente invención, el contenido de segmento duro de la espuma se calcula sobre la base de los pesos de los reactivos de formación de poliuretano de la siguiente manera:

$$\% \text{ de SD} = \frac{\text{peso}_{\text{iso}} + \text{peso}_{\text{lmw}}}{\text{peso}_{\text{tot}}} \times 100\%$$

en donde el % de SD es el porcentaje en peso del segmento duro, peso_{iso} es el peso del/de los poliisocianato/s, peso_{lmw} es el peso total de todos los componentes reactivos con isocianato en la mezcla de reacción que tienen pesos equivalentes de 150 o menos, incluyendo el reticulante, pero sin incluir el agua, y peso_{tot} es el peso total de todos los reactivos de formación de poliuretano, excepto el agua. Un contenido de segmento duro preferido es del 25 al 45 % y un segmento duro más preferido es del 30 al 45 % o del 30 al 40 % en peso.

Además, la cantidad de poliisocianato se selecciona preferiblemente para proporcionar un índice de isocianato de 60 a 140, más preferiblemente de 70 a 130 y aún más preferiblemente de 80 a 120. El índice de isocianato es 100 veces la relación de grupos isocianato respecto a grupos reactivos con isocianato proporcionada mediante los reactivos de formación de poliuretano. Se considera que el agua y un grupo amina primaria tienen, cada uno, dos grupos reactivos con isocianato.

Además de los reactivos de formación de poliuretano anteriores, se pueden incluir otros compuestos reactivos con isocianato, tales como extensores de cadena y polioles que tienen un peso equivalente de más de 150 hasta 1000. Si están presentes, estos materiales preferiblemente están presentes solo en pequeñas cantidades, tales como hasta el 10 %, más preferiblemente hasta el 5 %, del peso del/de los poliol/es que tiene/n un peso equivalente de al menos 1000.

A fin de producir la espuma, los reactivos de formación de poliuretano se hacen reaccionar en una o más etapas en presencia de al menos un tensioactivo estabilizador de la espuma y al menos un catalizador para la reacción de un grupo hidroxilo con un grupo isocianato.

El tensioactivo estabilizador de espuma ayuda a estabilizar las burbujas de gas producidas durante el proceso de formación de espuma hasta que el polímero se haya curado. Se puede usar una amplia diversidad de tensioactivos de silicona como los que se usan comúnmente en la elaboración de espumas de poliuretano para elaborar las espumas con los polioles de polímero o las dispersiones de la presente invención. Los ejemplos de tales tensioactivos de silicona son comercializados con los nombres comerciales Tegostab™ (Evonik), Niax™ (Momentive) y Dabco™ (Air Products and Chemicals).

Los catalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, aminas terciarias, amidinas cíclicas, fosfinas terciarias, diversos quelatos de metales, sales de metales ácidos, bases fuertes, diversos alcoholatos y fenolatos de metales y sales de metales de ácidos orgánicos. La mayoría de los catalizadores para la reacción de alcohol-isocianato también catalizan la reacción entre el agua y los grupos isocianato en mayor o menor medida. Se prefiere usar uno o más catalizadores que catalicen eficazmente tanto las reacciones de hidroxilo-isocianato como las de agua-isocianato o al menos un catalizador que sea eficaz para la reacción de alcohol-isocianato y al menos otro catalizador que sea eficaz para la reacción de agua-isocianato.

El catalizador puede ser o incluir uno o más catalizadores de estaño, tales como cloruro estánnico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, ricinoleato de estaño y otros compuestos de estaño de fórmula SnR_n(OR)_{4-n}, en donde R es alquilo o arilo y n es de 0 a 18, y similares. Otros catalizadores de estaño útiles incluyen mercapturos de dialquilestaño, tales como mercapturo de dioctilestaño, mercapturo de dibutilestaño y mercapturo de dibutilestaño.

Los ejemplos de otros catalizadores que contienen metales son las sales de bismuto, cobalto y cinc.

Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter (DMEE), trietilendiamina y dimetilalquilaminas, donde el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. Los catalizadores de amidina útiles incluyen 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. El catalizador de amina puede ser un tipo no emisivo que contenga uno o más grupos amino o hidroxilo reactivos con isocianato, tales como los comercializados por Air Products con las designaciones comerciales Dabco™ RP202, Dabco™ NE1070, Dabco™ NE1909 y similares.

En algunas realizaciones, un componente de poliol de la formulación de espuma se puede iniciar con amina, en cuyo caso el residuo de amina terciaria en el poliol puede funcionar como catalizador. En tal caso, ese poliol funciona como catalizador y como reactivo en la reacción de formación de poliuretano.

Además de los ingredientes anteriores, la reacción de formación de espuma se puede realizar en presencia de uno o más ingredientes opcionales, tales como colorantes, biocidas, antioxidantes, conservantes, agentes ignífugos, partículas de carga, fibras de refuerzo, agentes de expansión física, otros agentes de expansión química y similares. Cualquiera o todos estos pueden estar ausentes de la mezcla de reacción. En particular, se prefiere usar agua como único agente de expansión.

La reacción de los reactivos de formación de poliuretano se lleva a cabo en general simplemente mezclando los materiales de partida y dejándolos reaccionar. En la mayoría de los casos, la reacción transcurre espontáneamente incluso a temperatura ambiente y, en algunas realizaciones, la mezcla de los ingredientes reactivos con isocianato con los poliisocianatos se realiza con los diversos ingredientes a aproximadamente temperatura ambiente, tal como de 15 a 35 °C, y la mezcla de reacción resultante, a continuación, se deja reaccionar sin calentamiento adicional. Alternativamente, uno o más de los diversos ingredientes se pueden precalentar hasta una temperatura de, por ejemplo, 35 a 80 °C antes de combinarse con los otros ingredientes para producir la espuma. En otras realizaciones, la mezcla de reacción se calienta hasta una temperatura de, por ejemplo, 35 a 80 °C, después de que se forme, para ayudar a impulsar el curado. En otras realizaciones más, la mezcla de reacción se introduce en un molde que se precalienta hasta una temperatura de 35 a 80 °C y se deja curar en el molde sin aplicación adicional de calor.

La espuma se puede preparar en un proceso de crecimiento libre (en placas) o en un proceso de moldeo. En un proceso de crecimiento libre, la mezcla de reacción se introduce en un recipiente abierto y se deja que se expanda al menos en la dirección vertical sin restricciones o con restricciones mínimas (tales como el peso de una película polimérica). En un proceso de espumas en bloques industrial, la mezcla de reacción se forma de forma continua al llevar los diversos ingredientes individualmente o en diversas subcombinaciones a un cabezal de mezclado, donde estos se mezclan de forma continua y se dispensan en una cubeta en la que la mezcla de reacción se expande y cura.

En un proceso de moldeo, los diversos ingredientes o diversas subcombinaciones de los mismos se mezclan y se introducen en un molde y se curan en el molde cerrado. La cantidad de mezcla de reacción introducida en el molde es tal que, al expandirse y curarse, el molde se llena y la densidad de la espuma producida es de 20 a 80 kg/m³. El molde se puede precalentar para evitar los efectos del disipador térmico. En un denominado proceso de "moldeo en frío", el molde se precalienta opcionalmente hasta entre 35 y 80 °C, preferiblemente hasta entre 40 y 60 °C, y el curado tiene lugar en el molde sin calentamiento adicional del molde. En un proceso de moldeo en caliente, el molde se puede precalentar o no y, después de introducir la mezcla de reacción, el molde se calienta externamente (tal como en un horno) hasta entre 35 y 80 °C, preferiblemente hasta entre 50 y 80 °C, hasta que la mezcla de reacción se cura al menos lo suficiente para formar una espuma estable que se pueda desmoldar sin daño permanente.

La espuma resultante se caracteriza por tener una resiliencia de al menos el 50 % en la prueba de rebote de pelota de la norma ASTM D3574 y una densidad de espuma de 20 a 80 kg/m³. La resiliencia puede ser, por ejemplo, de al menos el 55 %. Las espumas en bloques de la invención tienen más comúnmente densidades de espuma de 25 a 55 kg/m³, mientras que las espumas moldeadas de la invención tienen más comúnmente densidades de espuma de 40 a 80 kg/m³ o 40 a 60 kg/m³. Las densidades de espuma son densidades de espuma de núcleo medidas según la norma ISO 845-88.

La espuma de alta resiliencia es útil en diversas aplicaciones de amortiguación, tales como colchones, asientos, almohadas, aplicaciones de envasado y similares.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y los porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplos 1-5 y Poliols comparativos A-C

Los Ejemplos 1 y 2 de polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) se preparan de la siguiente manera:

se introducen 691 g de glicerina propoxilada de peso molecular 450 (peso equivalente 150) y 225 mg de un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc en un reactor de 10 litros. El reactor se calienta hasta 160 °C y se presuriza con nitrógeno. Se alimentan al reactor 77 g de una mezcla del 98 % de óxido de 1,2-propileno (OP) y el 2 % de óxido de etileno (OE). Se controla la presión del reactor y cuando la presión cae, lo que indica que el catalizador se ha activado, se alimentan al reactor 4316 g de una mezcla del 98 % de OP y el 2 % de OE durante un período de 185 minutos. A continuación, se continúa la alimentación durante otros 105 minutos, mientras se aumenta linealmente la concentración de OE en la alimentación hasta el 100 %, hasta que se añaden 1232 g de OE y 1184 g de OP adicionales. La alimentación se interrumpe cuando la concentración de óxido de etileno alcanza el 100 % y el contenido del reactor se digiere durante 20-30 minutos para consumir los monómeros residuales.

Los polímeros de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) resultantes contienen, cada uno, el 17,6 % de óxido de etileno polimerizado. Cada polímero contiene cadenas de poliéter constituidas por un segmento corto de poli(óxido de propileno) aportado por el iniciador, un bloque interno que contiene el 2 % de óxido de etileno polimerizado y el 98 % de óxido de propileno polimerizado y un bloque externo que contiene, en promedio, el 51 % en peso de óxido de etileno polimerizado. Los bloques internos constituyen aproximadamente el 58,6 % del peso del polímero. Los bloques externos constituyen aproximadamente el 32,2 % del peso del polímero. El residuo del iniciador constituye aproximadamente el 9,2 % del peso del poliéter.

ES 2 927 381 T3

El Ejemplo 1 tiene un índice de hidroxilo de 34,5, que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de 1626. Este contiene el 50,4 % de grupos hidroxilo primarios. Su viscosidad Brookfield a 25 °C es de 1000 cps. Este tiene un aspecto ligeramente turbio a 60 °C.

5 El Ejemplo 2 tiene un índice de hidroxilo de 34,9, que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de 1607. Este contiene el 42,3 % de grupos hidroxilo primarios. Su viscosidad a 25 °C es de 1010 cps. Este tiene un aspecto ligeramente turbio a 60 °C.

10 El Polioli comparativo A se elabora de la misma manera que los Ejemplos 1 y 2, con la excepción de que, después de la etapa de digestión, se alimenta al reactor una alimentación de óxido de etileno puro que constituye el 1,7 % del peso total de óxidos de alquileo, seguido de una segunda etapa de digestión. Esto produce un polioli que tiene un índice de hidroxilo de 35,9, que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de 1563. El Polioli comparativo A contiene el 48,4 % de grupos hidroxilo primarios. Su viscosidad a 25 °C es de 1190 cps, que es casi el 20 % mayor que cualquiera de los Ejemplos 1 y 2. El Polioli comparativo A tiene un aspecto muy turbio a 60 °C.

15 Los Ejemplos 3-6 se preparan de la misma manera general que los Ejemplos 1 y 2, con la excepción de que, después de completar la alimentación inicial del 98 % de OP y el 2 % de OE, el resto de los óxidos de alquileo se añaden más lentamente, durante un periodo de 190 minutos, de nuevo con un incremento lineal en la concentración de óxido de etileno durante ese tiempo.

20 Los Ejemplos 3-6 tienen índices de hidroxilo de 34,1 a 35,6, que corresponden a los pesos equivalentes de hidroxilo de 1573 a 1635. Estos contienen del 40,3 al 42,8 % de grupos hidroxilo primarios. La viscosidad a 25 °C es únicamente de 942-967 cps. Estos son incluso menos turbios en aspecto a 60 °C que los Ejemplos 1 y 2.

25 El Polioli comparativo B se elabora de la misma manera que los Ejemplos 3-6, con la excepción de que, después de la etapa de digestión, se alimenta al reactor una alimentación de óxido de etileno puro que constituye el 3 % del peso total de óxidos de alquileo, seguido de una segunda etapa de digestión. Esto produce un polioli que tiene un índice de hidroxilo de 35,1, que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de 1598. El Polioli comparativo B contiene el 51 % de grupos hidroxilo primarios. Su viscosidad a 25 °C es de 1210 cps, que es aproximadamente el 25 % mayor que la de los Ejemplos 3-6. El Polioli comparativo B tiene un aspecto muy turbio a 60 °C.

35 El Polioli comparativo C se prepara de la misma manera que el Polioli comparativo B, con la excepción de que la alimentación de óxido de etileno puro constituye el 1,7 % del peso total de óxidos de alquileo que se alimenta al reactor. Esto produce un polioli que tiene un índice de hidroxilo de 35, que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de 1603. El Polioli comparativo C contiene el 50 % de grupos hidroxilo primarios. Su viscosidad a 25 °C es de 1210 cps, que es aproximadamente el 25 % mayor que la de los Ejemplos 3-6, y es muy turbio en aspecto a 60 °C.

40 Las espumas de poliuretano de alta resiliencia se elaboran usando los Ejemplos 1, 2 y 5 de polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). La Espuma comparativa F-A no contiene un polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de la invención, sino que se elabora exclusivamente con polioles protegidos terminalmente con óxido de etileno, que son el producto de la polimerización aniónica. Las espumas se elaboran mezclando los ingredientes enumerados en la Tabla 1 a través de un equipo de formación de espuma de baja presión a temperatura ambiente y dispensando la mezcla de reacción resultante en un recipiente abierto donde crece contra su propio peso para formar una espuma de poliuretano en bloques de alta resiliencia. La densidad de núcleo de la espuma curada se mide según la norma ISO 845-88 y la resiliencia de la espuma se mide según la norma ASTM D3574.

50 El Polioli A es un poli(óxido de propileno) protegido terminalmente con óxido de etileno nominalmente trifuncional que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 2000 g/mol, elaborado en un proceso de polimerización aniónica con un catalizador de hidróxido de potasio.

55 El Formador de estructuras celulares abiertas es un copolímero nominalmente trifuncional de una cantidad mayoritaria de óxido de etileno y una cantidad minoritaria de óxido de propileno. Este tiene un peso equivalente de hidroxilo de 1680 g/mol y se elabora mediante una polimerización aniónica con un catalizador de hidróxido de potasio.

60 La Mezcla de catalizador es una mezcla de soluciones comerciales de trietilendiamina, (2-dimetilaminoetil)éter y octoato estannoso.

Los Reticulantes son una mezcla de dietanolamina y un producto comercial comercializado por Evonik como Ortegol™ 204.

65

Tabla 1

	F-A*	Espuma 1	Espuma 2	Espuma 3	Espuma 4
Ingrediente	Partes en peso				
Poliol A	95	75	75	45	75
Formador de estructuras celulares abiertas	5	5	5	5	5
Ej. 1 de polioliol	0	20	0	0	0
Ej. 2 de polioliol	0	0	20	50	0
Ej. 5 de polioliol	0	0	0	0	20
Reticulantes	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Mezcla de catalizador	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Tensioactivo de silicona	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Toluendiamina (isómero 2,4 al 80 %) (hasta un índice de 100)	41,17	41,34	41,34	41,60	41,36
Densidad de espuma, kg/m ³	31,2	32,7	32,3	31,9	33,8
Resiliencia, %	51	53	50	51	55

*No es un ejemplo de la presente invención.

- 5 Cuando se sustituye hasta el 50 % de los polioliol en la presente formulación con el polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de la invención, se obtiene una espuma de buena calidad que tiene propiedades esencialmente iguales a las del control.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 1500 a 3000, comprendiendo el polímero aleatorio una o más cadenas de poliéter que se extienden desde el residuo de un propoxilato que contiene hidroxilo de glicerina o trimetilolpropano que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 120 a 160, en donde tal/es cadena/s de poliéter incluye/n i) un bloque interno de óxido de propileno-co-óxido de etileno que contiene del 95 al 99 % en peso de óxido de propileno polimerizado, del 1 al 5 % en peso de óxido de etileno polimerizado y no más del 2 % de otros monómeros copolimerizados, basándose en el peso del bloque interno de óxido de propileno-co-etileno, y ii) un bloque terminal de óxido de propileno-co-óxido de etileno que contiene del 30 al 75 % de óxido de etileno polimerizado, del 25 al 70 % en peso de óxido de 1,2-propileno polimerizado y no más del 2 % de otros monómeros copolimerizados, basándose en el peso del bloque terminal de óxido de propileno-co-óxido de etileno, en donde:
 - el bloque o los bloques internos de óxido de propileno-co-óxido de etileno constituyen del 41 al 73 % del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno);
 - el bloque o los bloques externos de óxido de propileno-co-óxido de etileno constituyen del 25 al 49 % del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno);
 - los bloques internos y externos constituyen en conjunto al menos el 90 % del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno);
 - del 40 al 55 % de los grupos hidroxilo del polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) son hidroxilos primarios y
 - el óxido de etileno polimerizado constituye del 10 al 25 % del peso del polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno).
2. El polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de la reivindicación 1, en donde los bloques internos constituyen del 50 al 69 % del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), los bloques externos constituyen del 30 al 40 % del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), el residuo del compuesto iniciador constituye del 1 al 10 % del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) y los bloques internos, los bloques externos y el residuo del compuesto iniciador constituyen en conjunto el 100 % del peso del polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno).
3. El polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de la reivindicación 1 o 2, en donde del 45 al 55 % de los grupos hidroxilo son primarios.
4. El polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 1500 a 2200.
5. El polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto iniciador tiene de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula.
6. El polímero aleatorio de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto iniciador tiene 3 grupos hidroxilo por molécula.
7. Un método para elaborar una espuma de poliuretano que tiene una resiliencia de al menos el 50 % en la prueba de rebote de bola de la norma ASTM D3574 y una densidad de espuma de 20 a 80 kg/m³, que comprende hacer reaccionar, en una o más etapas y en presencia de al menos un tensioactivo estabilizador de espuma y al menos un catalizador para la reacción de un grupo hidroxilo con un grupo isocianato, reactivos de formación de poliuretano que comprenden uno o más polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 g/mol, al menos un poliisocianato y agua, en donde (I) el/los poliol/es que tiene/n un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 g/mol constituyen al menos el 55 % en peso de los reactivos de formación de poliuretano y (II) al menos el 20 % en peso de dicho/s poliol/es que tiene/n un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 g/mol es uno o más polímeros aleatorios de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) de cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
8. Un proceso para elaborar un poliéter poliol, que comprende:
 - a) activar un complejo de catalizador de DMC en presencia de al menos un propoxilato que contiene hidroxilo de glicerina o trimetilolpropano que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 120 a 160 y una mezcla del 95 al 99 % en peso de óxido de 1,2-propileno, del 1 al 5 % en peso óxido de etileno y del 0 al 2 % en peso de otros monómeros copolimerizables;
 - b) polimerizar una mezcla de óxidos que contiene óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno sobre el/los iniciador/es que contiene/n hidroxilo en presencia del catalizador de DMC activado para producir un polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) que tiene uno o más grupos hidroxilo terminales; en donde

- 5 i) en una primera etapa, la mezcla de óxidos introducida en la reacción contiene del 95 al 99 % en peso de óxido de 1,2-propileno, del 1 al 5 % en peso de óxido de etileno y del 0 al 2 % en peso de otros monómeros copolimerizables, hasta el momento en que se polimeriza del 55 al 75 % de la cantidad total de la mezcla de óxidos, y el resto de la mezcla de óxido se introduce posteriormente en la reacción en una segunda etapa alimentándola a la reacción en condiciones de polimerización como una alimentación de óxido en la que la concentración del óxido de etileno en la alimentación de óxido se aumenta de forma continua o intermitente hasta que la alimentación de óxido contiene del 90 al 100 % en peso de óxido de etileno, del 0 al 10 % en peso de óxido de 1,2-propileno y del 0 al 2 % en peso de otros monómeros copolimerizables, basándose en el peso de la alimentación de óxido,
- 10 ii) la alimentación de óxido se interrumpe después de que la concentración de óxido de etileno en la alimentación de óxido alcance el 90 %, pero antes o al mismo tiempo que la concentración de óxido de etileno en la alimentación de óxido alcance el 100 % en peso, y la mezcla de reacción se digiere después de eso, y, además, en donde
- 15 iii) el polímero de poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) tiene un peso equivalente de hidroxilo de 1500 a 3000, contiene del 10 al 25 % en peso de óxido de etileno polimerizado y contiene del 40 al 55 % de grupos hidroxilo primarios.
9. El proceso de la reivindicación 8, en donde, en la primera etapa de la etapa b), la mezcla de óxidos se alimenta de forma continua o intermitente a la reacción a una velocidad suficiente para mantener un nivel de óxidos sin reaccionar en el recipiente de reacción del 1 al 6 % en peso.
- 20
10. El proceso de la reivindicación 8 o 9, en donde, en la segunda etapa de la etapa b), la alimentación de óxido es a una velocidad suficiente para mantener un nivel de óxidos sin reaccionar en el recipiente de reacción del 1 al 6 % en peso.