

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 675**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2016 PCT/EP2016/065264**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17001543**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2016 E 16733556 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3317315**

54 Título: **Mejoras relacionadas con los poliuretanos**

30 Prioridad:

02.07.2015 IN 3396CH2015

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

05.03.2021

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**NACHIAPPAN, ESWARAMURTHI y
ELEVELD, MICHIEL, BAREND**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 809 675 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

Mejoras relacionadas con los poliuretanos

5 Campo de la invención

Esta divulgación se refiere a las espumas flexibles de poliuretano. Esta divulgación se refiere, en particular, aunque no exclusivamente, a los métodos para fabricar las espumas de poliuretano, espumas que se obtienen de este modo, y al uso de los polioles de poliéter en la preparación de las espumas flexibles de poliuretano.

10

Antecedentes de la invención

Las espumas flexibles de poliuretano (PU) han encontrado un amplio uso en una multitud de aplicaciones industriales y de consumo. Esta popularidad se debe a su amplia gama de propiedades mecánicas y a su capacidad para fabricarse fácilmente. Los principales sectores de aplicación son la industria automotriz y la aeronáutica, los muebles tapizados y los artículos técnicos. Por ejemplo, los asientos de espuma completa, las almohadillas superiores para los asientos y las sujeciones para el respaldo y la cabeza, todas ellas hechas de espuma flexible de poliuretano, se usan ampliamente en los automóviles y los aviones. Otras aplicaciones incluyen el uso de espuma flexible de poliuretano como los respaldos de las alfombras, la ropa de cama y los colchones, los asientos de espuma para motos, las juntas entre la carrocería del automóvil y sus luces, los sellos labiales de los filtros de aire para motores y las capas aislantes en las piezas de los automóviles y las partes del motor para reducir el sonido y la vibración. Las espumas flexibles de poliuretano pueden tener varias propiedades físicas dependiendo del uso deseado.

Como es bien sabido por los expertos en la técnica, los poliuretanos se forman a partir de la reacción de los grupos isocianato (-N=C=O) con los grupos hidroxilo (-OH). El método más común de producción de poliuretano es a través de la reacción del poliol de poliéter y el isocianato. Los agentes reticulantes, los agentes espumantes, los catalizadores y otros aditivos se pueden incluir también en la formulación del poliuretano, según sea necesario.

Los polioles de poliéter usados en la producción de los poliuretanos flexibles se derivan típicamente de los óxidos de alquileo (como, por ejemplo, el óxido de propileno (PO) y/o el óxido de etileno (EO)) y de varios iniciadores como el etilenglicol, el propilenglicol, la glicerina, la sacarosa y/o el sorbitol. Entre los procesos conocidos para la producción de polioles de poliéter se incluyen la polimerización con apertura del anillo del óxido de alquileo en presencia de un catalizador metálico alcalino, y la polimerización con apertura del anillo del óxido de alquileo en presencia de un complejo catalítico de un compuesto de cianuro metálico.

Las propiedades del conjunto de compresión de las espumas flexibles de poliuretano son de particular importancia para algunas aplicaciones. El conjunto de compresión de un material es la deformación permanente que queda cuando se elimina una fuerza (que se le aplicó).

El conjunto de compresión puede medirse en condiciones húmedas o secas. La medición, en húmedo y en seco, de las propiedades del conjunto de compresión en las espumas se describe a continuación en detalle. En dichas mediciones, un valor del conjunto de compresión de 0 significa que la espuma ya no se comprime después de la prueba del conjunto de compresión (es decir, la espuma se ha relajado completamente hasta su altura de precompresión). El aumento de los valores del conjunto de compresión se refiere a las espumas que permanecen cada vez más comprimidas después de completar la prueba de compresión.

Esto puede ser deseable, en particular, para tener espumas flexibles de poliuretano que exhiban ventajosamente un bajo conjunto de compresión en húmedo y/o en seco. Los ejemplos de aplicaciones en los que un conjunto de compresión baja es de particular importancia incluye los asientos, en particular los automotrices y la ropa de cama. El conjunto de compresión baja es deseable también para el transporte de bloques de espuma donde los bloques de espuma se comprimen y transportan a un destino y luego se descomprimen antes de su posterior procesamiento o su venta.

En la técnica se conocen diversos enfoques para la producción de espumas flexibles de poliuretano que exhiben ventajosamente un conjunto de compresión bajo en húmedo y/o en seco. El enfoque más común es la adición de aditivos a la formulación de la espuma. Los fabricantes de espumas emplean varios métodos alternativamente, (los agentes de apertura de células, los polímeros de poliol y la trituración mecánica de espumas) para obtener los bloques de espuma con una mayor permeabilidad al aire, lo que ayuda en cierta medida a mejorar el conjunto de compresión.

Un objeto de la invención es proporcionar espumas flexibles de poliuretano que exhiban ventajosamente un conjunto de compresión bajo en húmedo y/o en seco, y/o proporcionar tales espumas de manera eficiente y/o a bajo costo.

Declaraciones de la invención

Se ha descubierto ahora, que la presencia de ciertas especies aldehídicas en los polioles de poliéter puede dar lugar a ventajosas propiedades en el conjunto de compresión cuando se fabrican espumas flexibles de poliuretano (PU) a

partir de dichos polioles de poliéter.

La presente descripción revela un proceso para fabricar una espuma flexible de poliuretano, el proceso comprende hacer reaccionar un poliol de poliéter con reactivos formadores de espuma para proporcionar dicha espuma de poliuretano, en el que dicho poliol de poliéter comprende un contenido latente de aldehído de al menos 50 partes por millón en peso (ppm), y/o dicho poliol de poliéter puede obtenerse de la polimerización con apertura del anillo del óxido de alquileo que comprende un contenido de aldehído libre de al menos 200 partes por millón en peso

(ppm). Además, la presente descripción revela una espuma de poliuretano que puede obtenerse mediante dicho proceso. Aún más, la presente descripción revela un artículo conformado que comprende dicha espuma de poliuretano.

La presente invención proporciona el uso de un poliol de poliéter que comprende un contenido latente de aldehído de al menos 50 ppm, y/o puede obtenerse a partir de la polimerización con apertura del anillo del óxido de alquileo que comprende un contenido de aldehído libre de al menos 200 ppm, en la preparación de una espuma flexible de poliuretano con el propósito de afectar, en particular de reducir, el conjunto de compresión de la espuma resultante. El conjunto de compresión puede ser adecuadamente un conjunto de compresión húmedo o un conjunto de compresión en seco. El uso puede ser, por ejemplo, de acuerdo con cualquier proceso de preparación de espuma definido o descrito en el presente documento.

El contenido general de aldehído de un poliol de poliéter se entiende en el presente documento, que consiste en el contenido de aldehídos libres y/o en el contenido latente de aldehídos disponibles para ser liberados de los residuos ligados al poliol de poliéter. Un aldehído es un compuesto que contiene un grupo funcional aldehído (-CHO).

El contenido latente de aldehído es el contenido de aldehído disponible para ser liberado de los residuos precursores de aldehído incorporados en la estructura del polímero de poliol de poliéter. Por ejemplo, el contenido latente de aldehído puede incorporarse mediante la reacción de un poliol de poliéter con un aldehído libre, o una versión enmascarada del mismo (como, por ejemplo, un diol geminal -C(OH)₂-), o un derivado del mismo como, por ejemplo, un hemiacetal -COR(OR')-. Los grupos alcohol de un poliol de poliéter pueden reaccionar con los grupos funcionales aldehído (o las versiones enmascaradas de los mismos) para formar enlaces químicos lábiles. Dichos enlaces químicos lábiles pueden incluir enlaces tipo éter y/o éster. Sin embargo, es posible que el contenido latente de aldehído esté disponible a partir de los residuos precursores incorporados por otros medios, en una estructura de poliol de poliéter.

Todos los contenidos de aldehído se miden por el peso de aldehído, en base al peso total del poliol de poliéter.

Contrariamente a los prejuicios de la técnica anterior, se ha encontrado que los polioles de poliéter que comprenden un contenido latente de aldehído de al menos 50 ppm y/o que se pueden obtener de la polimerización con apertura del anillo del óxido de alquileo que comprende un contenido de aldehído libre de al menos 200 ppm, ofrecen ventajas particulares en el contexto de las espumas de poliuretano.

Específicamente, se ha descubierto que las espumas de poliuretano fabricadas de dichos polioles de poliéter exhiben ventajosamente bajas propiedades del conjunto de compresión en húmedo y/o en seco.

El contenido de aldehído sólo se requiere en pequeñas cantidades. En la técnica anterior, generalmente se toman medidas para disminuir el contenido de aldehídos en el poliol de poliéter o en el precursor del óxido de alquileo, ya que se considera perjudicial. Se ha descubierto ahora que el contenido de aldehídos puede ser sorprendentemente ventajoso. El proceso general de fabricación de espumas de poliuretano y los materiales de base para dichos procesos, por lo tanto, pueden simplificarse y hacerse más efectivos. Por ejemplo, se pueden omitir una o más etapas de remoción o purificación de los aldehídos durante la producción del poliol de poliéter, y/o durante la producción del óxido de alquileo.

El contenido latente de aldehídos del poliol de poliéter puede determinarse mediante cromatografía gaseosa de capilar con detección por ionización de llama, por ejemplo, como se describe a continuación en las "Técnicas de Medición", después de liberar el aldehído de los residuos ligados al poliol de poliéter en condiciones ácidas (por ejemplo, un pH por debajo de 3), en particular con un ácido fuerte, más en particular el ácido fosfórico, por ejemplo, como se describe a continuación en la sección "Técnicas de Medición". Para determinar el contenido latente de aldehídos, puede ser necesario restar el contenido de aldehídos libres de la suma del contenido de aldehídos libres y el contenido latente de aldehídos, determinado después de liberar los aldehídos de los residuos ligados al poliol de poliéter. El contenido de aldehídos libres puede eliminarse del poliol alternativamente, antes de determinar el contenido latente de aldehídos.

Se puede considerar que el contenido latente de aldehídos del poliol de poliéter comprende o consiste en uno o más aldehídos disponibles de los residuos ligados al poliol de poliéter (es decir, los aldehídos liberados bajo dichas condiciones ácidas). El contenido latente de aldehídos no representa necesariamente el contenido latente total de aldehídos del poliol de poliéter. Sin embargo, en algunas realizaciones de la invención, el contenido latente de aldehídos consiste en todos los aldehídos disponibles de los residuos ligados al poliol de poliéter, es decir, el contenido

latente de aldehídos es el contenido total latente de aldehídos del poliol de poliéter.

5 El contenido latente de aldehídos puede, por ejemplo, considerarse o consistir en aldehídos lineales, ramificados o cíclicos liberados a partir del poliol de poliéter bajo dichas condiciones ácidas. El contenido latente de aldehídos puede comprender o consistir, de forma adecuada, en uno o más aldehídos que contengan de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, y con mayor preferencia 2 o 3 átomos de carbono. El contenido latente de aldehídos puede comprender opcionalmente un aldehído con una pluralidad de grupos funcionales de aldehído. En una realización, el contenido latente de aldehídos comprende o consiste en el propionaldehído (PA) y el acetaldehído (AA) liberados a partir del poliol de poliéter bajo dichas condiciones ácidas. En una realización, el contenido latente de aldehídos comprende o consiste en el PA liberado del poliol de poliéter bajo dichas condiciones ácidas. En una realización, el contenido de aldehídos comprende o consiste en el AA liberado del poliol de poliéter bajo dichas condiciones ácidas.

15 El contenido latente de aldehídos, opcionalmente el contenido latente total de aldehídos, es de al menos 50 ppm en base al peso total del poliol de poliéter. De forma adecuada, el contenido latente de aldehídos, opcionalmente el contenido latente total de aldehídos, puede ser de al menos 75 ppm, en particular de al menos 100 ppm, o de al menos 150 ppm en base al peso total del poliol de poliéter.

20 En una realización, el contenido latente de aldehídos, opcionalmente el contenido latente total de aldehídos, es como máximo de 200 ppm, como máximo de 300 ppm, como máximo de 500 ppm, como máximo de 1.000 ppm, como máximo de 2.000 ppm o como máximo de 5.000 ppm en base al peso total del poliol de poliéter.

25 En una realización, el contenido latente de aldehídos, opcionalmente el contenido latente total de aldehídos, se encuentra en el rango de 50 a 500 ppm, en el rango de 100 a 300 ppm, o en el rango de 150 a 250 ppm.

En una realización, el contenido latente de aldehídos, opcionalmente el contenido latente total de aldehídos, comprende o consiste de 50 a 500 ppm del PA, en particular de 100 a 300 ppm del PA.

30 En una realización, el contenido latente de aldehídos, opcionalmente el contenido total de aldehídos, comprende o consiste de 1 a 200 ppm del AA, en particular de 5 a 50 ppm del AA.

35 El poliol de poliéter puede opcionalmente comprender, un contenido de aldehído libre. Se puede considerar que el contenido de aldehído libre del poliol de poliéter comprende o consiste en uno o más aldehídos en el poliol de poliéter. Dichos aldehídos pueden ser, de forma adecuada como se detalló anteriormente, con respecto al contenido latente de aldehídos. El contenido de aldehídos libres no representa necesariamente el contenido total de aldehídos libres del poliol de poliéter. Sin embargo, en algunas realizaciones de la invención, el contenido de aldehídos libres consiste en todos los aldehídos libres en el poliol de poliéter, es decir, el contenido de aldehídos libres es el contenido total de aldehídos libres del poliol de poliéter.

40 El contenido de aldehídos libres del poliol de poliéter puede determinarse mediante cromatografía gaseosa capilar con detección por ionización de llama, por ejemplo, como se describe a continuación en la sección "Técnicas de Medición", pero sin el tratamiento con ácido.

45 En una realización, el contenido de aldehídos libres del poliol, opcionalmente el contenido total de aldehídos libres del poliol, es como máximo de 100 ppm, en particular como máximo de 75 ppm, preferentemente como máximo de 50 ppm, como máximo de 10 ppm. En algunas realizaciones, el contenido de aldehídos libres del poliol, opcionalmente el contenido total de aldehídos libres del poliol, es de al menos 0,1 ppm, al menos de 0,2 ppm, en particular al menos de 1 ppm.

50 La espuma de poliuretano que se preparará en el presente procedimiento es una espuma flexible de poliuretano, preparada de forma adecuada mediante un procedimiento de moldeado. Los polioles de poliéter adecuados para preparar las espumas flexibles de poliuretano tienden a tener un peso molecular promedio en número relativamente alto (por ejemplo, en el intervalo de 2.500 a 10.000 Dalton, preferentemente de 2.700 a 4.000 Dalton, con mayor preferencia de 2.800 a 3.500 Dalton) y una funcionalidad nominal relativamente baja (F_n) (por ejemplo, en el rango de 2 a 4, preferentemente en el rango de 2 a 3,5, con mayor preferencia en el rango de 2,5 a 3).

55 El valor de hidroxilo (valor-OH, ASTM D 4274D) del poliol de poliéter a base de PO y/o EO puede estar de forma adecuada en el rango de 15 a 150 mg de KOH/g, de forma más adecuada en el rango de 20 a 75 mg de KOH/g, en particular en el rango de 32 a 64 mg de KOH/g.

60 En una realización, el poliol de poliéter puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende la polimerización con apertura del anillo del óxido de alquileo en presencia de un catalizador. El poliol de poliéter puede prepararse de forma adecuada, mediante un proceso que comprende hacer reaccionar un iniciador (iniciador) que tiene una pluralidad de átomos de hidrógeno activos con el PO y/o el EO, en presencia de un catalizador, para llevar a cabo la polimerización del óxido de alquileo.

65

5 El óxido de alquileno se produce generalmente en un procedimiento que comprende: (a) reaccionar los alquenos con un oxidante adecuado para obtener una mezcla de reacción que contenga el óxido de alquileno, (b) la separación del óxido de alquileno crudo y húmedo de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) y, opcionalmente, (c) la eliminación del agua del óxido de alquileno crudo y húmedo mediante al menos un tratamiento de destilación para obtener el óxido de alquileno crudo y seco.

10 La etapa (b) consiste generalmente en (b1) la eliminación del alqueno que no reacciona de la mezcla de reacción y (b2) la separación del óxido de alquileno crudo y húmedo de la mezcla obtenida en la etapa (b) mediante al menos, un tratamiento de destilación.

15 El óxido de alquileno crudo y seco o húmedo así obtenido, al que también se hace referencia en la presente como óxido de alquileno crudo, contiene todavía cantidades minoritarias de subproductos que tienen un punto de ebullición cercano al de los óxidos de alquileno y/o forman mezclas azeotrópicas con el óxido de alquileno. Dichas impurezas incluyen aldehídos, como los aldehídos de bajo punto de ebullición el PA y/o el AA.

20 La presencia en cantidades muy pequeñas incluso, en el intervalo de 50 ppm a 100 ppm, en peso, de impurezas procedentes de la fabricación de los derivados del óxido de alquileno se considera no deseable para la fabricación de polioles de poliéter, como se indica en el documento DE-A-101,43,195. Además, si se emplea óxido de alquileno crudo en la fabricación convencional base del poliol catalizado, los polioles de poliéter obtenidos exhiben generalmente una funcionalidad nominal baja y un alto contenido de estructuras insaturadas. Se entiende que esto los hace inadecuados para su uso en la fabricación de espumas de poliuretano.

25 Generalmente, sólo el óxido de alquileno purificado sustancialmente (referido en la presente como óxido puro de alquileno) tiene un contenido de óxido de alquileno de más del 99. El 99 % en peso se considera generalmente como satisfactorio para la fabricación de los derivados del óxido de alquileno. Sin embargo, en unidades de destilación útiles para la etapa (b) y la etapa opcional (c) del procedimiento anterior, los contaminantes no pueden retirarse del óxido de alquileno hasta el nivel deseado debido a una capacidad de separación insuficiente o debido a una pérdida inaceptable de óxido de alquileno.

30 Por lo tanto, el óxido de alquileno puro se prepara generalmente a partir del óxido de alquileno crudo sometiendo el óxido de alquileno crudo obtenido en la etapa (b) y (c) a un tratamiento de purificación adicional (d).

35 La purificación adicional (d) comprende generalmente múltiples etapas en el procedimiento, ya que la eliminación de las impurezas derivadas de la etapa (a) es particularmente difícil. Esta purificación adicional requiere un equipo complejo y consume grandes cantidades de energía, además de implicar la manipulación no deseada del óxido de alquileno, como se describe en los documentos EP-A-0,755,716, US-A-3,578,568 y el documento WO 02/070497. El tratamiento de purificación también puede generar poli (óxido de alquileno) de alto peso molecular en el óxido de alquileno purificado, lo que se sabe que conduce a problemas de aplicación con los polioles de poliéter preparados a partir de los óxidos de alquileno obtenidos, como se describe en los documentos US-A-4,692,535 y el documento WO-A-02/070497. Por lo tanto, el óxido de alquileno puro para la preparación de polioles de poliéter se trata generalmente para eliminar no solo las impurezas que se originan en su fabricación, sino también para eliminar las impurezas que se generan durante el tratamiento de purificación en sí.

45 En una realización, el poliol de poliéter útil en la presente invención puede obtenerse a partir de la polimerización con apertura del anillo del óxido de alquileno que comprende un contenido de aldehído libre de al menos 200 ppm.

50 Es inesperado que se pueda preparar una espuma de poliuretano útil, y de hecho ventajosa, a partir de dicho poliol de poliéter, que puede ser, por ejemplo, un poliol de poliéter derivado del óxido de alquileno crudo o húmedo, por ejemplo, como se describió anteriormente.

55 El contenido de aldehído libre en el óxido de alquileno se basa en el peso total del óxido de alquileno utilizado para fabricar el poliol de poliéter y puede determinarse mediante la cromatografía gaseosa capilar con detección por ionización de llama en cámara hueca ("cámara hueca GC"). Las condiciones adecuadas para tal proceso se exponen a continuación, por ejemplo, en la Tabla 1. La calibración puede realizarse usando muestras con concentraciones conocidas de aldehídos.

60 El contenido de aldehídos libres del óxido de alquileno puede comprender o consistir en uno o más aldehídos libres en el óxido de alquileno. El contenido de aldehídos libres no representa necesariamente el contenido total de aldehídos del óxido de alquileno. Sin embargo, en algunas realizaciones de la invención, el contenido de aldehídos libres consiste en todos los aldehídos libres en el poliol de poliéter, es decir, el contenido de aldehídos libres es el contenido total de aldehídos libres del óxido de alquileno.

65 En una realización, el contenido de aldehídos libres, opcionalmente el contenido total de aldehídos libres del óxido de alquileno está presente en una cantidad de al menos 300 ppm, adecuadamente al menos 400 ppm o incluso al menos 500 ppm.

En una realización, el contenido de aldehídos libres, opcionalmente el contenido total de aldehídos libres del óxido de alquileno está presente en una cantidad a lo máximo de 750 ppm, como máximo de 2000 ppm, como máximo de 5000 ppm, como máximo de 7000 ppm, o como máximo de 10 000 ppm.

5 En una realización, el contenido de aldehídos libres, opcionalmente el contenido total de aldehídos libres, está presente en el óxido de alquileno en una cantidad en el intervalo de 800 a 6000 ppm.

10 En una realización, el contenido de aldehídos libres, opcionalmente el contenido total de aldehídos libres del óxido de alquileno comprende o consiste en el PA en una cantidad en el rango de 500 a 3000 ppm, y/o el AA en una cantidad en el rango de 200 a 3000 ppm.

15 En una realización, el contenido de aldehídos libres, opcionalmente el contenido total de aldehídos libres del óxido de alquileno comprende o consiste en el PA en una cantidad en el rango de 300 a 1000 ppm, y/o en el AA en una cantidad en el rango de 5 a 100 ppm.

En una realización, el polirol de poliéter puede obtenerse a partir del óxido de alquileno crudo, y en particular a partir del PO y/o el EO crudos.

20 El óxido de alquileno puede estar "húmedo" o "seco". En una realización, el óxido de alquileno comprende agua en una cantidad en el rango de 500 a 5000 ppm, como en el rango de 750 a 3000 ppm. En otra realización, el óxido de alquileno comprende agua, si la hay, en una cantidad en el rango de 1 a 200 ppm, como en el rango de 10 a 100 ppm.

25 Cuando los residuos de PO y de EO están presentes en el polirol de poliéter, se pueden preferentemente copolimerizar de manera aleatoria.

La polimerización con apertura del anillo para proporcionar el polirol de poliéter puede realizarse en presencia de un complejo catalítico de un compuesto de cianuro metálico y/o en presencia de un catalizador de un metal alcalino.

30 Los complejos catalíticos de un compuesto de cianuro metálico para la producción del PO basado en los polioles de poliéter son bien conocidos en la técnica. Los complejos catalíticos de un compuesto de cianuro metálico también se denominan frecuentemente catalizadores dobles de cianuro metálico (DMC). Un complejo catalítico de un compuesto de cianuro metálico se representa típicamente por la siguiente fórmula (1):



35 en donde cada uno de M^1 y M^2 es un metal, X es un átomo de halógeno, R es un ligando orgánico, y cada uno de a, b, c, d, e, f, g, h e i es un número variable dependiendo de los equilibrios atómicos de los metales, el número de ligandos orgánicos a coordinar, etc.

40 En la fórmula anterior (1), M^1 es un metal seleccionado preferentemente entre el Zn(II) o el Fe(II). En la fórmula anterior, M^2 es un metal seleccionado preferentemente entre el Co(III) o el Fe(III). Sin embargo, pueden usarse también otros metales y estados de oxidación, como se conoce en la técnica.

45 En la fórmula anterior (1), R es un ligando orgánico y es al menos, un compuesto seleccionado preferentemente del grupo que consiste en un alcohol, un éter, una cetona, un éster, una amina y una amida. Como dicho ligando orgánico, puede usarse uno soluble en agua. Específicamente, uno o más compuestos seleccionados del alcohol ter-butílico, el alcohol n-butílico, el alcohol isobutílico, el alcohol ter-pentílico, el alcohol isopentílico, la N,N-dimetil acetamida, la glima(etilenglicol dimetil éter), la diglima (dietilenglicol dimetil éter), la triglima (trietilenglicol dimetil éter), el etilenglicol mono-terbutil éter, el alcohol isopropílico y el dioxano se pueden utilizar como ligando(s) orgánico(s). El dioxano puede ser el 1,4-dioxano o el 1,3-dioxano y es de preferencia el 1,4-dioxano. El ligando orgánico o uno de los ligandos orgánicos en el complejo catalítico del compuesto de cianuro metálico es con mayor preferencia, el alcohol ter-butílico. Además, puede usarse un polirol, como un ligando orgánico de alcohol, preferentemente un polirol de poliéter. Un poli (propilenglicol) que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 2500 Dalton, preferentemente de 800 a 2200 Dalton, puede usarse con mayor preferencia, como el ligando orgánico o uno de los ligandos orgánicos. Dicho poli (propilenglicol) se usa en combinación con el alcohol ter-butílico, con mayor preferencia como ligandos orgánicos. El complejo catalítico del compuesto de cianuro metálico puede producirse mediante métodos de producción conocidos.

60 El producto de reacción obtenido por dichos métodos puede lavarse y luego someterse a filtración, y la torta (el componente sólido) así obtenida puede secarse para preparar un complejo catalítico del compuesto de cianuro metálico en forma de polvo. Alternativamente, la solución acuosa que contiene el ligando orgánico y el complejo catalítico del compuesto de cianuro metálico después de lavar el producto de la reacción, puede dispersarse en un polirol de poliéter, y a continuación, puede destilarse una cantidad de agua en exceso y el ligando orgánico para preparar un complejo catalítico del compuesto de cianuro metálico en forma de suspensión. Como tal puede usarse un polirol de poliéter, un polirol disperso. El polirol de poliéter es preferentemente, un polirol de poliéter que tiene de 2 a 12 grupos hidroxilo y un peso molecular promedio en número de 300 a 5.000 Dalton que puede obtenerse mediante

la polimerización con apertura del anillo de un óxido de alquileo con un alcohol polihídrico tal como el etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, el dipropilenglicol, el trimetilol propano o el glicerol en presencia de un catalizador alcalino o un catalizador catiónico. Dicho poliol de poliéter puede usarse también como un iniciador en el momento de producir posteriormente un poliol de poliéter mediante el uso del complejo catalítico del compuesto de cianuro metálico en forma de suspensión.

El número de grupos hidroxilo en dicho poliol disperso es preferentemente de 2 a 8, particularmente una preferencia de 2 a 3. El óxido de alquileo que se usará para fabricar dicho poliol disperso puede ser el óxido de propileno, el óxido de 1,2-butileno, el óxido de 2,3-butileno, la epiclohidrina, el oxetano o el tetrahidrofurano. Pueden usarse en combinación como una mezcla de dos o más de ellos. Se prefieren el óxido de propileno y/o el óxido de etileno. Con mayor preferencia, dicho poliol disperso es un poli (propilenglicol) que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 1.500 Dalton.

En una realización, el iniciador es un diol, un triol, un poliol de poliéter o las mezclas de los mismos. Como iniciador, puede usarse un alcohol polihídrico de 2 a 12 grupos hidroxilo como el etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, el dipropilenglicol, el trimetilol propano o el glicerol, o un monool de poliéter o un poliol de poliéter (iniciadores intermedios). De forma adecuada, puede usarse un monool de poliéter o los iniciadores intermedios que tienen de 2 a 12 grupos hidroxilo y un peso molecular promedio en número de 300 a 1,000 Dalton, obtenibles por polimerización con apertura del anillo de un óxido de alquileo con el alcohol polihídrico mencionado anteriormente, en presencia de un catalizador alcalino o un catalizador catiónico. El número de grupos hidroxilo en el alcohol polihídrico mencionado anteriormente es preferentemente de 2 a 8, particularmente una preferencia de 2 o 3. El propilenglicol (MPG), el glicerol o una combinación de ambos se usa como iniciador con mayor preferencia.

El iniciador puede introducirse continuamente en el reactor junto con el óxido de alquileo y/o el catalizador, para llevar a cabo la polimerización del óxido de alquileo. Un alcohol polihídrico que tiene un bajo peso molecular puede usarse como iniciador en dicho caso. Como dicho alcohol polihídrico tiene un bajo peso molecular, puede usarse un alcohol polihídrico que tiene un peso molecular como máximo de 400, tal como el etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, el dipropilenglicol, el trimetilol propano o el glicerol. En este caso se usa también como iniciador con mayor preferencia el propilenglicol (MPG), el etilenglicol (MEG), el dietilenglicol (DEG), el glicerol o una combinación de los mismos.

Alternativamente, pueden usarse métodos en lotes para preparar el poliol de poliéter en base al PO y/o el EO. Dichos métodos en lotes pueden realizarse en presencia de un catalizador del compuesto de cianuro metálico o en presencia de un catalizador de un metal alcalino, por ejemplo, el KOH, como se conoce en la técnica.

La polimerización catalizada por el compuesto de cianuro metálico en general tiende a producir pocos compuestos de bajo peso molecular (en particular monoolos de bajo peso molecular) que la polimerización catalizada por el metal alcalino.

Dicho poliol de poliéter puede ser ventajosamente el único poliol de poliéter usado para fabricar la espuma de poliuretano. Por lo tanto, la espuma puede estar fabricada de una mezcla reactiva que consiste en el poliol de poliéter y los reactivos formadores de espuma. Sin embargo, el poliol de poliéter también puede usarse en combinación con uno o más de otros polioles de poliéter, como se conoce en la técnica. Para ofrecer beneficios significativos en los conjuntos de compresión húmedo y/o seco, dicho poliol de poliéter puede constituir preferentemente al menos el 50 % p/p de una cantidad total del poliol de poliéter utilizado para fabricar la espuma de poliuretano, preferentemente al menos el 70 % p/p, con mayor preferencia al menos el 95% p/p.

Como se conoce en la técnica, los reactivos formadores de espuma típicamente comprenderán un poliisocianato en presencia de un agente espumante.

El poliisocianato puede ser, por ejemplo, un poliisocianato aromático tal como el diisocianato de tolieno (TDI), el diisocianato de difenilmetano o el polimetilen polifenil isocianato, un poliisocianato alifático como el hexametilen diisocianato, el diisocianato de xileno, el diisocianato de dicitclohexilmetano, el diisocianato de lisina o el diisocianato de tetrametilxilileno, un poliisocianato alicíclico como el diisocianato de isofoforona o los productos modificados de los mismos. Por ejemplo, el poliisocianato es una mezcla del 80 % p/p del 2,4-diisocianato de tolieno y el 20 % p/p del 2,6-diisocianato de tolieno, cuya mezcla se vende como "TDI-80".

En el proceso de preparación del poliuretano de la presente invención, la proporción molar de los grupos isocianato (NCO) en el poliisocianato a los grupos hidroxilo (OH) en el poliol de poliéter y cualquier agua puede ser tal que la espuma de poliuretano final no contenga grupos NCO terminales libres.

Dicha proporción molar del NCO/OH es preferentemente de 0,7/1 a 1,5/1. Una proporción molar del NCO/OH de 1/1 corresponde con un índice de isocianato de 100.

El tipo de agente espumante usado para preparar la espuma de poliuretano de la presente invención no es crítico. Por ejemplo, los agentes espumantes adecuados incluyen al agua, la acetona, el dióxido de carbono gaseoso o líquido, los hidrocarburos halogenados tales como el cloruro de metileno, los alcanos alifáticos y los alcanos alicíclicos. Debido

al efecto de agotamiento del ozono de los alcanos totalmente fluorados y clorados (CFC), generalmente no se prefiere el uso de este tipo de agente espumante, aunque es posible su uso. Los alcanos halogenados, en los que al menos un átomo de hidrógeno no ha sido sustituido por un átomo de halógeno (los llamados HCFC) no tienen ningún o casi ningún efecto de agotamiento del ozono y, por lo tanto, son los hidrocarburos halogenados preferidos para usarse en las espumas sopladas físicamente. Un agente espumante de tipo HCFC adecuado es el 1-cloro-1,1-difluoroetano. El uso del agua como agente espumante (químico) y el cloruro de metileno son bien conocidos también. El agua reacciona con los grupos isocianato según la conocida reacción NCO/H₂O, liberando así el dióxido de carbono que provoca el soplado. Los alcanos alifáticos y alicíclicos, finalmente, se desarrollaron como agentes espumantes alternativos para los CFC. Ejemplos de dichos alcanos son el n-pentano y el n-hexano (alifático) y el ciclohexano y el ciclohexano (alicíclico). Se entenderá que los agentes espumantes anteriores se pueden usar solos o en mezclas de dos o más. Las cantidades en las que se han de utilizar los agentes espumantes son las que se aplican convencionalmente, es decir: entre 0,1 y 10 por cada cien partes en peso del poliol de poliéter (php), en el caso del agua preferentemente 0,1 y 5 php; y entre 0,1 y 50 php aproximadamente, preferentemente de 0,1 a 20 php en el caso de los hidrocarburos halogenados, los alcanos alifáticos y los alcanos alicíclicos.

Además, otros componentes pueden estar presentes también durante el proceso de preparación del poliuretano de la presente invención, tales como uno o más de los catalizadores de poliuretano, los surfactantes y/o los agentes reticulantes. Los catalizadores de poliuretano son conocidos en la técnica e incluyen muchos compuestos diferentes. Para el propósito de la presente invención, los catalizadores adecuados incluyen a los catalizadores a base de estaño, plomo o titanio, preferentemente los catalizadores a base de estaño, como las sales de estaño y las sales de dialquil estaño de ácidos carboxílicos. Los ejemplos específicos son el octoato estanoso, el oleato estanoso, el dilauriato de dibutilestaño, el acetato de dibutilestaño y el diacetato de dibutilestaño. Otros catalizadores adecuados son las aminas terciarias, como, por ejemplo, el bis (2,2'-dimetilamino) etil éter, la trimetilamina, la trietilamina, la trietilendiamina y la dimetiletanolamina (DMEA). Los ejemplos de catalizadores de aminas terciarias disponibles comercialmente son aquellos vendidos bajo los nombres comerciales NIAX, TEGOAMIN y DABCO (todas ellas marcas comerciales). El catalizador se usa típicamente en una cantidad de 0,01 a 2,0 partes en peso por cada cien partes en peso del poliol de poliéter (php). Las cantidades preferidas del catalizador son de 0,05 a 1,0 php.

El uso de estabilizadores de espuma (surfactantes) es bien conocido. Los surfactantes de organosilicona se aplican más convencionalmente como estabilizadores de espuma en la producción del poliuretano. Una gran variedad de dichos surfactantes de organosilicona está disponible comercialmente. Normalmente, dicho estabilizador de espuma se usa en una cantidad de 0,01 a 5,0 partes en peso por cada cien partes en peso del poliol de poliéter (php). Las cantidades preferidas del estabilizador son de 0,25 a 1,0 php.

El uso de agentes reticulantes es bien conocido también en la producción de espumas de poliuretano. Las aminas de glicol polifuncionales son conocidas por ser útiles para este propósito. La amina de glicol polifuncional que se usa con mayor frecuencia y es útil también en la preparación de las actuales espumas flexibles de poliuretano, es la dietanolamina, a menudo abreviada como DEOA. El agente reticulante si se usa en absoluto, se aplica en cantidades de hasta 3,0 partes en peso por cada cien partes en peso del poliol de poliéter (php), pero lo más adecuado es aplicar las cantidades en el intervalo de 0,1 a 1,5 php.

Además, durante el proceso de preparación de poliuretano pueden usarse también otros auxiliares muy conocidos, como los rellenos y los retardantes de llama.

De forma adecuada, el retardante de llama puede estar presente en una "cantidad efectiva de retardante de llama", es decir, una cantidad total de retardante de llama suficiente para impartir a la espuma de poliuretano resistencia a la llama suficiente para pasar un estándar de resistencia a la llama, por ejemplo, BS 5852, Parte 2, Crib 5 o Cal 117 Sección A - Parte 1.

Un retardante de llama suplementario de fosfato halogenado está disponible comercialmente, por ejemplo, el tris-monocloropropil-fosfato (TMCP) bajo el nombre de Antiblaze®.

La invención puede proporcionar espumas con mejores propiedades del conjunto de compresión. En una realización, la espuma tiene un valor establecido de compresión seco y/o húmedo de a lo máximo 10, preferentemente a lo máximo 8, con mayor preferencia a lo máximo 6.

El conjunto de compresión de la espuma puede reducirse en relación con una espuma idéntica fabricada en condiciones idénticas con un poliol de poliéter además idéntico, pero donde el poliol de poliéter no comprende el contenido de aldehído.

En una realización, el conjunto de compresión de la espuma se reduce al menos al 5 %, preferentemente al menos al 7 %, con mayor preferencia al menos al 10 %, o incluso al menos al 20 %.

De forma adecuada, el conjunto de compresión puede implicar una compresión de menos del 90 % en volumen, preferentemente de menos del 80 % en volumen. En una realización, el conjunto de compresión se mide al 75 % de la compresión (CS75).

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta especificación, las palabras "comprende" y "contiene" y las variaciones de las palabras, por ejemplo "que comprende" y "comprenden", significan "que incluye pero no se limita a", y no excluye otros residuos, aditivos, componentes, enteros o etapas. Además, el singular abarca el plural, a menos que el contexto requiera lo contrario: en particular, donde se usa el artículo indefinido, la especificación debe entenderse como que contempla tanto la pluralidad como la singularidad, a menos que el contexto requiera lo contrario.

Las características preferidas de cada aspecto de la invención pueden ser las descritas en relación con cualquiera de los otros aspectos. Otras características de la invención se harán evidentes en los siguientes ejemplos. En términos generales, la invención se extiende a cualquier novedad, o cualquier combinación novedosa, de las características divulgadas en esta especificación (incluida cualquiera de las reivindicaciones y los dibujos adjuntos). Por lo tanto, las características, los enteros, las características, los compuestos, los residuos químicos o los grupos descritos en conjunto con un aspecto, realización o ejemplo particular de la invención deben entenderse que son aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descrito en la presente, a menos que sea incompatible con ellos. Además, a menos que se indique lo contrario, cualquier característica divulgada en la presente puede ser reemplazada por una característica alternativa que sirva para el mismo propósito o uno similar.

Cuando se citan los límites superior e inferior de una propiedad, también pueden estar implícitos los intervalos de valores definidos por una combinación de cualquiera de los límites superiores con cualquiera de los límites inferiores.

En esta especificación, las referencias a las propiedades son

- a menos que se indique lo contrario, a las propiedades medidas en condiciones ambientales, es decir, a la presión atmosférica y a una temperatura de aproximadamente 20 °C.

La presente invención se describirá a continuación con referencia a los ejemplos no limitantes, en los cuales las técnicas de medición siguientes están empleadas.

Técnicas de Medición

Las siguientes técnicas de medición se usan para determinar los parámetros relevantes a lo largo de esta especificación a menos que se especifique lo contrario.

- (i) Contenido de aldehído de un poliol de poliéter o espuma

El poliol de poliéter (2,0 g) se coloca en un frasco con cámara hueca y se adiciona el ácido ortofosfórico al 85 % (20 mL). El frasco se sella inmediatamente por medio de una tapa de aluminio con un tabique revestido de PTFE. El frasco con cámara hueca se agita mediante el uso de un mezclador o el baño ultrasónico, hasta que se obtiene una solución de prueba homogénea y clara.

Después de alcanzar su equilibrio vapor-líquido, la cámara hueca del frasco se analiza mediante cromatografía gaseosa capilar con detección por ionización de llama (ver las condiciones en la [Tabla 1](#)). Las concentraciones de componentes volátiles resultantes se identifican y cuantifican con una estandarización externa mediante el uso de condiciones de cámara hueca sustancialmente similares. De esta manera se puede determinar el contenido/concentración general de aldehídos.

El contenido latente de aldehídos puede determinarse restando cualquier concentración de aldehído libre en el poliol (que puede medirse por separado mediante la misma técnica de cromatografía) del contenido de aldehído general determinado. Alternativamente, el contenido latente de aldehídos se puede determinar extrayendo el aldehído libre del poliol antes de medir el contenido general de aldehídos, que será entonces equivalente al contenido latente de aldehídos.

El mismo método se puede aplicar a la espuma de poliuretano, por ejemplo, la espuma obtenida del procedimiento de la invención.

Tabla 1

Columna:	
Tipo	Sílice fundida WCOT
Fase estacionaria	CP-WAX-52 CB
Longitud x I.D. x O.D.	25 m x 0,32 mm x 0,45 mm
Espesor de la película	1,20 µm
Sistema detector:	
Tipo	FID
Sensibilidad del detector	La relación entre la señal y el nivel de ruido debe ser de al menos 2:1 a una concentración de 0,002 mmol/kg (0,1 mg/kg) de aldehído en el poliol de poliéter

	Temperaturas:	
	Horno de columna	40 a 250 °C programados de la siguiente manera: Temperatura inicial: 40 °C durante 5 min 40 a 250 °C a 14 °C/min, mantener 10 min
5	Puerto de inyección	275 °C
	Detector	300 °C
	Gas portador	Helio, 1,2 mL/min
	Calibración	Técnica Estándar Externa "Método de la Curva de Calibración"
	Porción de Prueba:	Tiempo de inyección 0,08 min (aguja) o 1 mL (lazo de muestra)
10	Muestreador automático de cámara hueca:	
	Tiempo de equilibrio de la muestra	25 min (Turbomatrix) o 15 min (HP 7694)
	Temp. Muestra	100 °C (Turbomatrix) o 120 °C (HP 7694)
15	Temp Línea de Transferencia.	180 °C
	Temp. Aguja	180 °C

(ii) *Conjunto de compresión húmedo y seco de una espuma*

20 Los especímenes (50 mm x 50 mm x 25 mm) se cortan y se acondicionan a 23 ± 2 grados durante al menos 12 horas. Se mide el espesor inicial de los especímenes y se colocan en una placa inferior con espacio suficiente para que, cuando se compriman, no se toquen. Los espaciadores incompresibles (que representan el 75 % de la altura del espécimen que se está probando) se colocan en la placa inferior. Se coloca una placa superior sobre los especímenes sin alterar la disposición de los especímenes. Las placas se aprietan uniformemente apretando los tornillos de fijación, comprimiendo así los especímenes. Los espaciadores incompresibles previenen que los especímenes se compriman más allá del 75 % de su altura inicial. Es decir, el conjunto de compresión se mide al 75 % de compresión (CS75).

30 Para medir los valores del conjunto de compresión en seco, las placas comprimidas se mantienen dentro de un horno de aire caliente que se mantiene a la temperatura de 70 °C.

Para medir los valores del conjunto de compresión húmedo, las placas comprimidas se colocan dentro de una cámara de humedad que se mantiene a 40 °C y a una humedad relativa del 95 %.

35 Los especímenes se someten a las condiciones de prueba durante 22 horas. Los especímenes se retiran de las placas, se dejan recuperar durante 30 minutos, y el espesor de los especímenes se mide después de estos 30 minutos del tiempo de recuperación.

La propiedad del conjunto de compresión (CS) con respecto al espesor inicial se mide de la siguiente manera:

$$40 \quad \text{Valor CS} = \frac{T_o - T_f}{T_o} \times 100$$

Donde T_o = espesor inicial del espécimen de prueba, T_f = espesor final del espécimen de prueba. El valor promedio de los tres resultados se recodifica.

45 Si la espuma de poliuretano no se recupera/relaja de la compresión del 75 %, durante el tiempo del período de prueba, tendrá un valor CS de 25 (es decir, $100 - 75/100 \times 100$). Por lo tanto, un valor de CS inferior a 25 indica que la espuma de poliuretano se ha recuperado parcialmente de la compresión. En consecuencia, cuanto menor sea el valor de CS, mayor será la recuperación de la espuma de poliuretano de la compresión en el marco de tiempo de la prueba. Un valor de CS bajo es generalmente deseable, ya que es deseable que una espuma de poliuretano se relaje lo más posible entre un uso de compresión y cada uso de compresión.

(iii) *Otras técnicas de medición*

55 Otras técnicas de medición empleadas en este documento, a menos que se especifique lo contrario, son aquellas estándar en la técnica.

Ejemplo 1 - Preparación de los polioles de poliéter

60 Se prepararon tres polioles de poliéter de reserva (del Polioliol 1 al Polioliol 3; ver la [Tabla 3](#)), cada uno preparado como sigue:

65 Una mezcla del diol intermedio (124,1 g; glicol iniciador, en base al PO, peso molecular 400), el triol intermedio (771,2 g; glicerina iniciadora, en base al PO, peso molecular 670) y el catalizador (100 mg; catalizador DMC catalizador ARCOL 3 de Bayer Materials Science) se calentaron a 130 °C en un recipiente de reacción de 5 litros y se adicionó la fuente de PO (92 g; ver la [Tabla 2](#)).

Tabla 2

	PO 1	PO 2	PO 3
Designación de PO	PO puro	PO crudo seco	PO crudo húmedo
PA libre, ppm (cámara hueca GC)	10-20	500-700	800-2000
AA libre, ppm (cámara hueca GC)	10-15	10-50	400-2000
Agua, ppm ASTM E1064	30-50	30-50	1000-2000

5
10
15
20

Cuando se activó el catalizador (expresado mediante una caída de presión), se adicionó una mezcla de la fuente de EO (280 g; ex Shell, aldehído libre 30 ppm) y de la fuente de PO (2.735 g; ver la Tabla 2) durante 3 horas. La reacción se agitó durante 30 minutos a 130 °C y luego se separó durante 15 minutos a aproximadamente 100 mbar. La mezcla de reacción se dejó enfriar a 95 °C y la mezcla de reacción se separó nuevamente al vacío (aproximadamente a 20 mbar) durante 2 horas a 130 °C y 100 mBar, seguido de una purga de nitrógeno gaseoso durante 20 minutos. Se midió el contenido de aldehídos libres que consiste en el contenido de aldehídos PA y AA en los poliésteres resultantes, al igual que el color (ASTM D 1209), el valor de OH y la viscosidad. Posteriormente, los poliésteres se eliminaron para reducir los niveles de aldehídos libres por debajo de 0,2 ppm y se midió el contenido latente de aldehídos. Las propiedades se indican en la Tabla 3:

Tabla 3

	Poliol 1	Poliol 2	Poliol 3
Fuente de PO	PO 1	PO 2	PO 3
Valor de OH (mg KOH/g/ (ASTM D 4274)	55,7	56,0	55,7
Viscosidad mm ² /s (ASTM D445)	230	218	221
Color (ASTM D 1209)	24	20	23
Contenido de PA libres antes de la eliminación (ppm)	15	600	No medido
Contenido latente de PA (ppm)	15	160	No medido
Contenido de AA libres antes de la eliminación (ppm)	12	20	No medido
Contenido latente de AA (ppm)	8	10	No medido

25
30
35

Ejemplo 2

40
45

Las espumas de PU se prepararon usando el Polioliol 1 (para obtener una comparación entre el PU 1 y el PU 5), el Polioliol 2 (para obtener el PU 1, el PU 2 y el PU 3), y el Polioliol 3 (para obtener el PU 4 y el PU 5), mediante el uso del método general siguiente, con las condiciones químicas y físicas individuales, y las propiedades resultantes se indican a continuación de la Tabla 4 a la Tabla 8:

El polioliol de poliéster (es decir, del Polioliol 1 al Polioliol 3) se colocó en un primer vaso de precipitados plástico. Luego se adicionó el agente de expansión (agua y/o cloruro de metileno), el catalizador de amina (Niax A33) y la silicona (Niax L-580). El contenido del primer vaso de precipitados se premezcló durante 30 segundos a 1700-1800 rpm.

50
55

El catalizador de estaño en una jeringa se inyectó en la premezcla (Niax D-19; conc. De polioliol de poliéster al 10 % p/p), y se continúa mezclando durante 10 segundos. El diisocianato de tolueno (TDI) se adiciona entonces a la mezcla desde un segundo vaso de precipitados, y se continúa mezclando durante otros 5 segundos. La agitación se detiene y la mezcla se vierte entonces en una caja de papel. El tiempo de la crema se registra cuando el líquido transparente comienza a volverse lechoso. Posteriormente, se registran el tiempo de aumento completo de la espuma, el tiempo de soplado y el tiempo de gelificación.

Se determinaron las propiedades del conjunto de compresión en seco y en húmedo de las espumas, así como la resistencia a la tracción y a la elongación. Los resultados se muestran también a continuación de la Tabla 4 a la Tabla 8.

60
65

Tabla 4

	PU 1 comparativo	PU 1
Condiciones químicas		
5	Poliol de poliéter de reserva (partes en peso) pbw	Poliol 1 100
	Índice TDI	107
	Agente de soplado (cloruro de metileno) (partes por cada 100 partes de poliol) php	10
	Catalizador de amina (Niax A33) php	0,12
10	Catalizador de estaño (Niax D-19) php	0,25
	Surfactante (Niax L-580) php	1,4
Condiciones físicas		
	Tipo de caja	9 litros
	Tiempo de la crema (s)	23
15	Tiempo de aumento completo (s)	129
Propiedades físicas		
	Densidad (kg/m ³)	15,7
	Porosidad (l/min) ASTM D 3574	79
20	Desviación de la carga de compresión 40 % (kPa) ISO 3386	2,1
	Resistencia a la tracción (kPa) ASTM D 3574	61
	Elongación (%) ASTM D 3574	174
	Conjunto de compresión seco 75 % (%)	5,3
25	Conjunto de compresión húmedo 75 % (%)	7,5

Tabla 5

	PU 2 comparativo	PU 2
Condiciones químicas		
30	Poliol de poliéter de reserva pbw	Poliol 1 100
	Índice TDI	107
35	Agente de soplado (agua) php	4,8
	Catalizador de amina (Niax A33) php	0,12
	Catalizador de estaño (Niax D-19) php	0,2
40	Surfactante (Niax L-580) php	1,2
Condiciones físicas		
	Tipo de caja	9 litros
45	Tiempo de la crema (s)	21
	Tiempo de aumento completo (s)	105
Propiedades físicas		
50	Densidad (kg/m ³)	20
	Porosidad (l/min) ASTM D 3574	27
	Desviación de la carga de compresión 40 % (kPa) ISO 3386	3,3
55	Resistencia a la tracción (kPa) ASTM D 3574	81
	Elongación (%) ASTM D 3574	188
	Conjunto de compresión seco 75 % (%)	11,6
60	Conjunto de compresión húmedo 75 % (%)	10,8

Tabla 6

	PU 3 comparativo	PU 3
5	Condiciones químicas	
	Poliol de poliéter de reserva pbw	Poliol 1 100
	Índice TDI	107
10	Agente de soplado (agua) php	4,5
	Catalizador de amina (Niax A33) php	0,12
	Catalizador de estaño (Niax D-19) php	0,18
15	Surfactante (Niax L-580) php	1,2
	Condiciones físicas	
	Tipo de caja	60 litros
20	Tiempo de la crema (s)	n.m.
	Tiempo de aumento completo (s)	182
	Propiedades físicas	
25	Densidad (kg/m ³)	19
	Porosidad (l/min) ASTM D 3574	23
	Desviación de la carga de compresión 40 % (kPa) ISO 3386	3,8
30	Resistencia a la tracción (kPa) ASTM D 3574	84
	Elongación (%) ASTM D 3574	141
	Conjunto de compresión seco 75 % (%)	3,5
35	Conjunto de compresión húmedo 75 % (%)	5,1

Tabla 7

	PU 4 Comparativo	PU 4
40	Condiciones químicas	
	Poliol de poliéter de reserva pbw	Poliol 1 100
	Índice TDI	107
45	Agente de soplado (agua) php	4,8
	Catalizador de amina (Niax A33) php	0,12
	Catalizador de estaño (Niax D-19)	0,24
50	Surfactante (Niax L-580)	1,2
	Condiciones físicas	
	Tipo de caja	9 litros
55	Tiempo de la crema (s)	20
	Tiempo de aumento completo (s)	94
	Propiedades físicas	
60	Densidad (kg/m ³)	19,7
	Porosidad (l/min) ASTM D 3574	39
	Desviación de la carga de compresión 40 % (kPa) ISO 3386	3,3
65	Resistencia a la tracción (kPa) ASTM D 3574	96

Elongación (%) ASTM D 3574	159	162
Conjunto de compresión seco 75 % (%)	4,6	3,9
Conjunto de compresión húmedo 75 % (%)	n.m.	n.m.

Tabla 8

	PU 5 comparativo	PU 5
Condiciones químicas		
Poliol de poliéter de reserva pbw	Poliol 1 100	Poliol 3 100
Índice TDI	107	107
Agente de soplado (agua)	4,8	4,8
Catalizador de amina (Niax A33)	0,13	0,13
Catalizador de estaño (Niax D-19)	0,19	0,19
Surfactante (Niax L-580)	1,2	1,2
Condiciones físicas		
Tipo de caja	60 litros	60 litros
Tiempo de la crema (s)	n.m.	n.m.
Tiempo de aumento completo (s)	122	130
Propiedades físicas		
Densidad (kg/m ³)	19	19
Porosidad (l/min) ASTM D 3574	104	78
Desviación de la carga de compresión 40 % (kPa) ISO 3386	3	3
Resistencia a la tracción (kPa) ASTM D 3574	97	97
Elongación (%) ASTM D 3574	169	159
Conjunto de compresión seco 75 % (%)	5,6	4,9
Conjunto de compresión húmedo 75 % (%)	9	7,8

En la Tabla 9 se proporciona una comparación relativa de los valores del conjunto de compresión (CS) húmedo y seco del PU 1 al PU 5 con el PU 1 comparativo al PU 5 comparativo correspondiente. Específicamente, los valores de CS reportados son valores de CS del 75 % (CS75). Los valores en la Tabla 9 muestran la disminución (reducción) relativa de los valores de CS húmedo y seco de los ejemplos inventivos en comparación con los ejemplos de referencia correspondientes, para dar una medida de la mejora de la recuperación/relajación de los ejemplos inventivos con respecto a los ejemplos comparativos bajo las pruebas del conjunto de compresión.

Por ejemplo, el PU 1 y el PU 1 comparativo tienen conjuntos de compresión en seco de 4,6 y 5,3 respectivamente. Por lo tanto, el PU 1 se ha recuperado más de la compresión que el PU 1 comparativo en las condiciones de la prueba. Por lo tanto, como una comparación relativa, el conjunto de compresión seco del PU 1 es un 13 % más bajo en comparación con el PU 1 comparativo, por lo que el PU 1 se ha relajado/recuperado un 13 % más que el PU 1 comparativo en las condiciones de la prueba.

Tabla 9

	Disminución relativa del conjunto de compresión seco (%)	Disminución relativa del conjunto de compresión húmedo (%)
5 PU 1 vs PU 1 comparativo	13,2	9,3
10 PU 2 vs PU 2 comparativo	50,0	23,1
PU 3 vs PU 3 comparativo	20,0	7,8
15 PU 4 vs PU 4 comparativo	15,2	n.m.
PU 5 vs PU 5 comparativo	12,5	13,3

20 La Tabla 9 muestra que cada uno de los PU del 1 al PU 5 tienen conjuntos de compresión seco bajos, y que son menores que los conjuntos de compresión seco de los ejemplos del control correspondientes (es decir, del PU 1 comparativo al PU 5 comparativo), es decir, en el intervalo del 13 al 50 %.

25 La Tabla 9 muestra también que cada PU del 1 al PU 5 tienen conjuntos de compresión húmedo bajos, y que son menores que los conjuntos de compresión húmedo de los ejemplos del control correspondiente (es decir, del PU 1 comparativo al PU 5 comparativo), es decir, en el rango del 8 al 23 %.

30 Generalmente, cada uno de los PU 1 al PU 5 tienen una compresión menor en las condiciones de prueba en seco que en las condiciones de prueba en húmedo.

35 Por consiguiente, del PU 1 al PU 5, preparado de acuerdo con la invención (es decir, preparado mediante el uso del Polioliol 2 o el Polioliol 3, es decir, que comprende un contenido de aldehído), exhibe ventajosamente menores propiedades del conjunto de compresión húmedo y seco (mejoras de la recuperación/relajación de la compresión de la espuma de poliuretano en húmedo y/o en seco), cuando se compara con el PU 1 comparativo al PU 5 comparativo (es decir, preparado mediante el uso del control del Polioliol 1, el cual es sustancialmente libre del contenido de aldehídos, es decir, contiene menos de 25 ppm del contenido de aldehídos). Por lo tanto, la invención permite el acceso a las espumas de poliuretano con propiedades mejoradas de recuperación/relajación de la compresión, según lo desee el usuario final.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un poliol de poliéter que comprende un contenido latente de aldehídos de al menos 50 ppm, y/o un poliol de poliéter que puede obtenerse de la polimerización con apertura del anillo del óxido de alquileo que comprende un contenido de aldehído libre de al menos 200 ppm, en la preparación de una espuma flexible de poliuretano para el propósito de afectar un conjunto de compresión de la espuma resultante.
- 10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la afectación del conjunto de compresión de la espuma resultante comprende la reducción del conjunto de compresión con relación a una espuma idéntica fabricada en condiciones idénticas con un poliol de poliéter idéntico, salvo que el poliol de poliéter no comprenda el contenido de aldehído.