

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 507**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2016 PCT/US2016/051917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.04.2017 WO17062150**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2016 E 16770640 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3359582**

54 Título: **Espumas de poliuretano de alta resiliencia hechas con poliols de alto peso equivalente, alta funcionalidad, con grupos hidroxilo principalmente secundarios**

30 Prioridad:

08.10.2015 US 201562239209 P

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

16.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BABB, DAVID, A. y
MASY, JEAN-PAUL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 819 507 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

Espumas de poliuretano de alta resiliencia hechas con polioles de alto peso equivalente, alta funcionalidad, con grupos hidroxilo principalmente secundarios

5 Esta invención se refiere a espuma de poliuretano de alta resiliencia y polioles útiles para hacer espuma de poliuretano de alta resiliencia.

10 La espuma de poliuretano flexible para aplicaciones de acolchado se puede clasificar por su elasticidad superficial o resistencia. Una recuperación rápida de la compresión indica una mayor capacidad de recuperación (resiliencia), y con lo que la mayor parte de la energía utilizada para comprimir la espuma es devuelta cuando se libera la fuerza de compresión. Por lo tanto, una espuma de alta resiliencia recuperará rápidamente sus dimensiones originales cuando se libere una fuerza de compresión.

15 La resiliencia se mide convenientemente mediante un ensayo de rebote de bola como ASTM D-3574. En este ensayo, se deja caer una bola de acero sobre una superficie de espuma desde una altura inicial especificada, y se mide la altura a la que rebota. La relación entre la altura de rebote y la altura inicial indica la resiliencia. Un rebote alto indica una recuperación rápida de la fuerza de compresión transferida a la muestra de espuma desde la bola caída, así como un retorno de una gran cantidad de la energía de compresión.

La denominada espuma de poliuretano en placa "convencional" se caracteriza por valores de resiliencia de alrededor de un 25 al 45 % en el ensayo de rebote de bola. Por el contrario, las denominadas espumas de "alta resiliencia" (HR, por sus siglas en inglés) tienen valores de resiliencia desde un 50 % y hasta un 65 al 70 % en el ensayo de rebote de bola.

20 Las espumas altamente resilientes se pueden caracterizar alternativamente (o además) por su pérdida de histéresis. La pérdida de histéresis es una medida de la cantidad de energía que entra en la compresión de una muestra de espuma y que no es devuelta cuando se libera la fuerza de compresión, sino que más bien se pierde en las fuerzas de disipación térmica y mecánica. Las espumas que exhiben un alto rendimiento de resiliencia generalmente tienen bajas pérdidas de histéresis. Las espumas de alta resiliencia exhiben normalmente pérdidas por histéresis del 30 % o menos. La pérdida de histéresis se mide, por ejemplo, mediante las pruebas que indica la norma ISO 3386.

25 Las espumas de poliuretano flexibles se fabrican haciendo reaccionar agua, un poliisocianato y un poliéter polioliol en presencia de un tensioactivo estabilizante de espuma. El agua reacciona con la mayoría del poliisocianato para producir estructuras de poliurea y dióxido de carbono. Las estructuras de poliurea se conocen comúnmente como el "segmento duro" porque son relativamente inflexibles y con una alta fusión. El segmento duro otorga a la espuma propiedades de resistencia tales como resistencia a la tracción y al desgarrar. El dióxido de carbono forma un gas expansivo que expande la mezcla de reacción a medida que se endurece. El poliéter polioliol se incorpora a la estructura del polímero a través de una reacción con algo del poliisocianato. Los grupos de poliéter resultantes en la estructura de espuma se conocen como el "segmento blando". Proporcionan a la espuma flexibilidad y, en consecuencia, resistencia.

30 Las espumas "convencionales" se fabrican generalmente con un poliéter polioliol que tiene un peso equivalente de 800 a 1200. Este polioliol es un homopolímero de óxido de propileno o un copolímero aleatorio de óxido de propileno y una pequeña cantidad de óxido de etileno. Como tal, tiene principalmente hidroxilos secundarios.

35 Los polioles utilizados en espumas "convencionales" no son adecuados para hacer espuma de alta resiliencia. Se necesita un peso equivalente de polioliol de alrededor de 1700 hasta 3000 para obtener la mayor resiliencia. El mayor peso equivalente del polioliol afecta a otros aspectos de la formulación de espuma. Debido a que el peso equivalente es mayor, se necesita menos poliisocianato para hacer reaccionar con los grupos polioliol hidroxilo. Como resultado, hay menos poliisocianato presente en las formulaciones de espuma, y el contenido del "segmento duro" de las espumas de alta resiliencia es generalmente menor que aquel de las espumas "convencionales".

40 Otro efecto del uso del alto peso equivalente del polioliol es que los grupos polioliol hidroxilo en la formulación son escasos, en comparación con el número de moléculas de agua. Debido a esto, la reacción de agua-isocianato se realiza rápidamente en comparación con la reacción de polioliol-isocianato. La deficiente secuenciación de las reacciones conduce al colapso de la espuma. Para evitar esto, los polioles para espumas de alta resiliencia se hacen más reactivos frente a los grupos isocianato al fabricarlos para que tengan principalmente grupos hidroxilo primarios. Esto se realiza mediante la polimerización de óxido de etileno en el extremo del polioliol durante el proceso de fabricación para formar un copolímero de bloque que posee bloques internos de poli(óxido de propileno) y poli(óxido de etileno) terminales. Los grupos hidroxilo primarios concurren mejor con el agua que los grupos hidroxilo secundarios de polioles para la espuma "convencional", y así permiten que se produzca una espuma estable a pesar del pequeño número de grupos polioliol hidroxilo y el contenido relativamente bajo del segmento duro.

45 La estructura de copolímero en bloque de estos polioles también tiene un efecto de tensioactivo, que se cree que ayuda a compatibilizar los diversos ingredientes de la formulación de espuma y que ayuda a estabilizar la mezcla de reacción espumante hasta que se endurece.

55 Casi todos los polioles para espumas convencionales se fabrican industrialmente mediante la polimerización de óxido

de propileno o una mezcla de óxido de propileno/óxido de etileno usando un catalizador de hidróxido de potasio o el denominado catalizador de cianuro de metal doble (DMC, por sus siglas en inglés). Existen importantes ventajas de fabricación al usar los catalizadores de DMC, porque los residuos del catalizador de DMC que permanecen en el polioli después de la reacción de polimerización no necesitan ser eliminados. Cuando se usa KOH como catalizador de polimerización, es necesario neutralizar el producto para convertir los grupos terminales O-K⁺ a grupos hidroxilo, y luego para eliminar los residuos del catalizador a niveles muy bajos. Esto añade etapas en el procesamiento y aumenta los costes de producción.

Los polioles para espumas de alta resiliencia se fabrican casi exclusivamente usando hidróxido de potasio como el catalizador de polimerización, a pesar de las ventajas potenciales de usar catalizadores de DMC. Existen dos motivos principales para esto. Primero, los catalizadores de DMC no pueden catalizar la reacción de polimerización de óxido de etileno necesaria para producir polioles con altos contenidos de hidroxilo primario. Por lo tanto, al menos la etapa de tapado de óxido de etileno debe realizarse usando KOH como catalizador. Por consiguiente, se incurre en costes para la neutralización y eliminación de los residuos del catalizador, lo que anula una gran ventaja en el uso del catalizador de DMC en primer lugar. En vista de esto, es más rentable industrialmente realizar la polimerización completa usando el catalizador KOH. Segundo, los catalizadores de DMC producen una fracción muy pequeña, aunque significativa de alto peso molecular cuando se usan para polimerizar óxido de propileno y óxido de etileno. Esta fracción de alto peso molecular es un poderoso antiespumante, que funciona en oposición al tensioactivo estabilizante de espuma presente en la formulación de espuma. Esta fracción de alto peso molecular se puede tolerar cuando se preparan espumas convencionales, ya que las formulaciones son más estables durante el proceso de formación de espuma. Sin embargo, una fracción de alto peso molecular provoca una gran dificultad en las formulaciones de espuma de alta resiliencia, que son, de por sí, difíciles de estabilizar.

Esta invención es, en un aspecto, un método para hacer una espuma de poliuretano que tiene una resiliencia de al menos el 50 % en el ensayo de rebote de bola ASTM 3574 y/o una pérdida de histéresis de no más del 30 % según la norma ISO 3386, una densidad de espuma de 24 hasta 80 kg/m³ y un contenido de segmento duro del 22 al 40 % en peso, que comprende reaccionar, en una o más etapas y en presencia de al menos un tensioactivo estabilizante de espuma y al menos un catalizador para la reacción de un grupo alcohol con un grupo isocianato, donde los reactivos formadores de poliuretano comprenden uno o más polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 gramos por equivalente, al menos un reticulante, al menos un poliisocianato y agua, en donde (I) el/los polioli(es) tiene(n) un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 constituye(n) al menos el 55 % en peso de los reactivos formadores de poliuretano, y (II) al menos el 20 % en peso de dicho(s) polioli(es) que tiene(n) un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 es uno o más copolímeros aleatorios formados por polimerización de una mezcla del 70 al 95 % en peso de óxido de propileno y del 5 al 30 % en peso de óxido de etileno sobre un compuesto iniciador, y con el/los copolímero(s) aleatorio(s) que tiene(n) una funcionalidad hidroxilo nominal de al menos 5, un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1500 g/equivalente, no más de 0,01 miliequivalentes por gramo de insaturación terminal, en donde el óxido de etileno y el óxido de propileno polimerizados aleatoriamente constituyen al menos el 80 % del peso total del copolímero aleatorio y además en donde al menos el 70 % de los grupos hidroxilo de los copolímeros aleatorios son hidroxilos secundarios.

La invención también es un copolímero aleatorio formado mediante la polimerización de una mezcla del 70 al 95 % en peso de óxido de propileno y del 5 al 30 % en peso de óxido de etileno en un compuesto iniciador, donde el/los copolímero(s) aleatorio(s) tiene(n) una funcionalidad hidroxilo nominal de al menos 5, un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1500 gramos/equivalente, no más de 0,01 miliequivalentes por gramo de insaturación terminal, en donde el óxido de propileno y el óxido de etileno polimerizados aleatoriamente constituyen al menos el 80 % del peso total del copolímero aleatorio y además en donde al menos el 70 % de los grupos hidroxilo de los copolímeros aleatorios son hidroxilos secundarios.

Sorprendentemente, el proceso de formación de espuma continúa bien a pesar de la inclusión de una cantidad significativa de polioli terminado principalmente en grupos hidroxilo secundarios. La formulación de espuma no es propensa al colapso, lo que también resulta inesperado dado que el polioli de la invención no tiene una estructura de bloque y no se cree que desempeñe un papel significativo para compatibilizar los reactivos o estabilizar la mezcla de reacción espumante a medida que se endurece.

Otra ventaja es que el polioli de la invención se fabrica fácilmente usando catalizadores de cianuro de metal doble, y los beneficios de usar la tecnología de catalizador de DMC, incluidos los bajos costes de fabricación de polioli, pueden conseguirse con la fabricación de polioles para espuma de alta resiliencia.

El copolímero aleatorio contiene unidades de óxido de propileno y óxido de etileno distribuidas aleatoriamente, donde las unidades de óxido de propileno tienen la estructura -CH₂-CH(CH₃)-O- y las unidades de óxido de etileno tienen la estructura -CH₂-CH₂-O-. El óxido de propileno y el óxido de etileno polimerizados aleatoriamente deberían constituir al menos el 80 % en peso, preferiblemente al menos el 85 % en peso de todos los óxidos de alqueno polimerizados en el copolímero aleatorio, y pueden constituir hasta el 100 % en peso o hasta el 95 % en peso de lo mismo. El óxido de propileno y el óxido de etileno polimerizados aleatoriamente deberían constituir al menos el 75 %, preferiblemente al menos el 80 % y más preferiblemente al menos el 85 % en peso de todos los copolímeros aleatorios, y pueden constituir hasta el 99,5 % en peso de lo mismo. El copolímero aleatorio puede contener bloques internos de óxido de propileno homopolimerizado que constituyen, si están presentes, del 1 al 20 % o del 5 al 20 % del peso total de los

óxidos de alquileno polimerizados. Los bloques internos pueden formarse, por ejemplo, por homopolimerización en una o más etapas, de 0,5 a 5 moles, preferiblemente de 1 a 4 moles, de óxido de propileno por equivalente de hidroxilo del iniciador antes de realizar la polimerización aleatoria. Esta homopolimerización puede ocurrir, al menos en parte, durante la activación de un catalizador de cianuro de metal doble.

- 5 Las unidades de óxido de propileno y óxido de etileno se forman polimerizando óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno, respectivamente. Para los propósitos de esta invención, la distribución de unidades de óxido de propileno y óxido de etileno se considera aleatoria cuando el copolímero se produce formando una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno y se polimeriza la mezcla de manera que la polimerización de óxido de propileno y óxido de etileno se produzca simultáneamente. El copolímero aleatorio se forma copolimerizando una mezcla del 75 al 95 % en peso de óxido de propileno y consecuentemente del 5 al 25 % en peso de óxido de etileno. En algunas realizaciones, es un copolímero aleatorio de una mezcla del 75 al 90 % en peso de óxido de propileno y consecuentemente del 10 al 25 % en peso de óxido de etileno.

El peso equivalente de hidroxilo del copolímero aleatorio puede ser al menos 1750, al menos 1900 o al menos 2000 y en algunas realizaciones puede ser hasta 3000, hasta 2500 o hasta 2300.

- 15 Al menos el 75 % de los grupos hidroxilo del copolímero aleatorio son grupos hidroxilo secundarios. Al menos el 80 % o al menos el 85 % de los grupos hidroxilo pueden ser secundarios. En algunas realizaciones, hasta el 100 %, hasta el 95 % o hasta el 93 % de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios.

- El copolímero aleatorio tiene preferiblemente una funcionalidad de hidroxilo nominal de al menos 5. La funcionalidad nominal en algunas realizaciones es de 6 a 12 y, en otras realizaciones, de 6 a 8. La funcionalidad "nominal" se refiere al número promedio de grupos oxialquilables por molécula de compuesto(s) iniciador(es) utilizado(s) para fabricar el copolímero aleatorio.

- Como es bien sabido, 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 ciertas reacciones secundarias que ocurren durante el proceso de polimerización. Cuando el óxido de propileno se polimeriza, la reacción secundaria predominante que afecta a la funcionalidad es una isomerización de óxido de propileno a alcohol propenílico o alcohol alílico. El alcohol propenílico o el alcohol alílico funcionan entonces como un iniciador monofuncional sobre el cual el óxido de propileno y el óxido de etileno pueden polimerizar, 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 insaturación alílica y propenilica en el producto puede medirse como una indicación de la cantidad de especies monofuncionales. El copolímero aleatorio de la invención no tiene más de 0,01 miliequivalentes de insaturación por gramo de copolímero. La cantidad de insaturación terminal puede ser de hasta 0,007 mEq/g.

- La funcionalidad real del copolímero aleatorio es preferiblemente de al menos 4,5 y más preferiblemente es de al menos 4,7. La funcionalidad real se puede determinar midiendo el peso equivalente mediante métodos de titulación para determinar el peso equivalente, midiendo el peso molecular promedio en número usando métodos de GPC (por sus siglas en inglés) y dividiendo el peso equivalente entre el peso molecular promedio en número.

- El copolímero aleatorio se prepara polimerizando una mezcla de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno en presencia de un compuesto iniciador y un catalizador de polimerización. El compuesto iniciador incluye un compuesto que tiene al menos 5 grupos oxialquilables, o una mezcla de dos o más de tales compuestos. El peso equivalente de hidroxilo del iniciador puede ser, por ejemplo, hasta 250, hasta 200 o hasta 175. Los grupos oxialquilables son preferiblemente grupos hidroxilo alifáticos. Los ejemplos de iniciadores útiles incluyen glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, y alcoxilatos de estos formados por polimerización de hasta 5 moles de óxido de propileno u óxido de etileno por equivalente de hidroxilo en cualquiera de estos compuestos antes de realizar la polimerización aleatoria.

- Un catalizador de polimerización altamente preferido es un catalizador de cianuro de metal doble (DMC). Los catalizadores de cianuro de metal doble adecuados incluyen, por ejemplo, complejos catalizadores de hexacianocobaltato de zinc tales como los descritos, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. con los n.ºs 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. La catálisis de DMC proporciona los beneficios de producir copolímeros de baja insaturación y bajos costes de fabricación. Si se desea, se puede realizar una polimerización catalizada por DMC en presencia de un compuesto de MG3-15LA, tal como se describe en el documento WO 2012/091968.

- 50 Otro catalizador de polimerización útil es el hidróxido de cesio.

La polimerización se realiza a una temperatura elevada. La temperatura de polimerización es normalmente de al menos 80 °C hasta alrededor de 180 °C. Una temperatura preferida es de 110 °C a 180 °C o de 120 °C a 180 °C. La reacción de polimerización se realiza por lo general a presiones superatmosféricas, pero se puede realizar a presión atmosférica o incluso a presiones subatmosféricas.

- 55 En esta invención, el copolímero aleatorio se usa como un material de partida en un proceso para hacer espuma de poliuretano de alta resiliencia. El proceso generalmente se caracteriza por hacer reaccionar reactivos formadores de poliuretano en presencia de un tensioactivo y un catalizador. Los "reactivos formadores de poliuretano" son todos

compuestos de isocianato y todos los demás compuestos que reaccionan con compuestos de isocianato en la etapa de endurecimiento para formar parte del polímero resultante (incluido cualquier catalizador no emisor tal como se describe a continuación). Los reactivos formadores de poliuretano incluyen uno o más polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 g/equivalente, al menos un reticulante, al menos un poliisocianato y agua.

5 El(los) poliol(es) que tiene(n) un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 constituyen al menos el 55 % en peso de los reactivos formadores de poliuretano, y el copolímero aleatorio 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.

10 El copolímero aleatorio 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 del(de los) poliol(es) que tiene(n) un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000. El copolímero aleatorio o mezcla de lo mismo 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.

15 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 son diferentes al copolímero aleatorio de la invención) pueden incluirse en los reactivos formadores de poliuretano. Dichos 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 polioles de poliéter, polioles de poliéster, polímeros de polibutadieno terminados en hidroxilo, polímeros de acrilato terminados en hidroxilo, y similares. Los ejemplos específicos de tales polioles incluyen, por ejemplo:

20 a) Homopolímeros de óxido de etileno o un copolímero de 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, tales polioles preferiblemente constituyen del 0,5 al 3 por ciento del peso total de los polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000. Los polioles de este tipo a menudo se incluyen en formulaciones de espuma de poliuretano flexible para ayudar a producir una espuma de celdas abiertas; y

25 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 el que al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 70 % de los grupos hidroxilo son 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 6, preferiblemente de 3 a 5, y funcionalidades reales de 1,5 a 4. Tal(es) poliol(es) puede(n) contener más de 0,010 miliequivalentes de insaturación terminal y puede(n) producirse 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 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 polioles que tienen un peso equivalente de al menos 1000.

35 Cualquiera de los polioles que tenga un peso equivalente de al menos 1000 puede contener partículas poliméricas dispersas. Las partículas poliméricas dispersas pueden ser, por ejemplo, partículas de poliuretano, poliuretano-urea, polihidrazida, poliurea, poliestireno y/o estirenoacrilonitrilo. El peso de cualquiera de tales partículas poliméricas dispersas no se tiene en cuenta para calcular el peso equivalente de dicha dispersión polimérica.

40 Los reactivos formadores de poliuretano incluyen 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 cantidad total de hidrógenos de amina más grupos hidroxilo de hasta 150, preferiblemente hasta 100 y más preferiblemente hasta 75. Los ejemplos de reticulantes incluyen trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, otros aminoalcoholes que tienen un peso equivalente de hasta 150, etilendiamina, dietilentriamina, trietilenpentamina, isoforondiamina, ciclohexandiamina, 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 está presente en pequeñas cantidades, tales como de 0,1 a 5 partes, preferiblemente de 0,2 a 1 partes en peso, por 100 partes en peso del (de los) poliol(es) que tiene(n) un peso equivalente de al menos 1000.

50 El agua está presente preferiblemente en una cantidad de 1 a 5, preferiblemente de 1,2 a 4, y más preferiblemente de 1,5 a 3,5 partes por 100 partes en peso del (de los) poliol(es) que tiene(n) un peso equivalente de al menos 1000.

55 El poliisocianato contiene un promedio de al menos 1,8 grupos isocianato por molécula. Preferiblemente contiene hasta 4 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 más preferiblemente 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 poliisocianato aromáticos útiles, m-fenilendiisocianato, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-

- 2,4'-diisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato, 3,3'-dimetildifenil metano-4,4'-diisocianato, 4,4',4''-trifenil metano triisocianato, polimetilen-polifenil-isocianato (PMDI), tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Los poliisocianatos aromáticos modificados que contienen uretano, urea, biuret, carbodiimida, uretoneimina, alofonato u otros grupos formados por reacción de uno o más grupos isocianato también son útiles. Un poliisocianato aromático preferido es el diisocianato de difenilmetano (MDI) o el PMDI (o una mezcla de los mismos que comúnmente se conoce como "MDI polimérico"), y los denominados productos de "MDI líquido" que son mezclas de MDI y derivados de MDI y que tienen enlaces biuret, carbodiimida, uretoneimina y/o alofonato. Otro poliisocianato aromático preferido es el diisocianato de tolueno (TDI), en particular una mezcla del 60 al 90 % del 2,4-isómero y consecuentemente del 10 al 40 % del 2,6-isómero.
- 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 metilenciclohexano, diisocianato de isoforona y diisocianato de hexametileno.

- La cantidad de poliisocianato se selecciona junto con las cantidades de otros ingredientes de modo que la espuma tenga un contenido de segmento duro del 2 al 40 % en peso. Para los fines de esta invención, el contenido del segmento duro de la espuma se calcula en función de los pesos de los reactivos formadores de poliuretano de la siguiente manera:

$$\%SD = \frac{P_{iso} + P_{bpm}}{P_{tot}} \times 100 \%$$

- en donde "%SD" es el porcentaje en peso del segmento duro, "P_{iso}" es el peso del /de los poliisocianato(s), "P_{bpm}" es el peso total de todos los componentes reactivos con isocianato en la mezcla de reacción que tienen pesos equivalentes de 150 o menos, incluido cualquier reticulante y cualquier catalizador no emisor tal como se describe a continuación, pero sin incluir el agua, y "P_{tot}" es el peso total de todos los reactivos formadores de poliuretano excepto el agua. Un contenido de segmento duro preferido es del 25 al 40 % y un segmento duro más preferido es del 30 al 40 % o del 30 al 35 % en peso.

- Además, la cantidad de poliisocianato se selecciona preferiblemente para proporcionar un índice de isocianato de 60 a 150, más preferiblemente de 70 a 130 e incluso más preferiblemente de 80 a 120. El índice de isocianato es 100 veces la relación de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato proporcionados por los reactivos formadores de poliuretano. Se considera que el agua y un grupo amino primario tienen dos grupos reactivos con isocianato.

- Además de los reactivos formadores de poliuretano anteriores, se pueden incluir otros compuestos reactivos con isocianato, tales como extendedores de cadena y polioles que tienen un peso equivalente de más de 150 y hasta 1000. Si están presentes, estos materiales preferiblemente se encuentran solo en pequeñas cantidades, tal 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.

- Para producir la espuma, los reactivos formadores de poliuretano se hacen reaccionar en una o más etapas en presencia de al menos un tensioactivo estabilizante de espuma y al menos un catalizador para la reacción de un grupo alcohol con un grupo isocianato.

- El tensioactivo estabilizante de espuma ayuda a estabilizar las burbujas de gas producidas durante el proceso de espumado hasta que el polímero se haya endurecido. Para hacer las espumas con los polioles poliméricos o dispersiones de esta invención, se puede usar una amplia variedad de tensioactivos de silicona que se utilizan comúnmente en la fabricación de espumas de poliuretano. Los ejemplos de tales tensioactivos de silicona están disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales de Tegostab™ (Th. Goldschmidt and Co.), Nixax™ (GE OSI Silicones) y Dabco™ (Air Products and Chemicals).

- Los catalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, aminas terciarias, amidinas cíclicas, fosfinas terciarias, diversos quelatos metálicos, sales metálicas ácidas, bases fuertes, diversos alcoholatos y fenolatos metálicos y sales metálicas de ácidos orgánicos. La mayoría de los catalizadores para la reacción 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 las reacciones alcohol-isocianato y agua-isocianato, o al menos un catalizador que sea efectivo para la reacción alcohol-isocianato y al menos otro catalizador que sea efectivo para la reacción de agua- isocianato.

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

Ejemplos de otros catalizadores que contienen metales son las sales de bismuto, cobalto y zinc.

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-diazabicyclo-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 de un tipo no emisivo que contiene uno o más grupos amino o hidroxilo reactivos con isocianato, como los vendidos por Air Products bajo las designaciones comerciales Dabco™ RP202, Dabco™ NE1070, Dabco™ NE1909 y similares.

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, partículas de relleno, fibras de refuerzo, retardantes de llama, agentes expansores físicos, otros agentes expansores químicos y similares. Cualquiera o todos ellos pueden estar ausentes de la mezcla de reacción. En particular, se prefiere usar agua como el único agente expansor.

La reacción de los reactivos formadores de poliuretano se lleva a cabo general y simplemente mezclando los materiales de partida y permitiendo que reaccionen. La reacción en la mayoría de los casos continúa espontáneamente incluso a temperatura ambiente, y en algunas realizaciones, la mezcla de los ingredientes reactivos con isocianato con los poliisocianatos se realiza juntando los diversos ingredientes aproximadamente a temperatura ambiente, tal como de 15 a 35 °C, y la mezcla de reacción resultante se deja reaccionar sin calentamiento adicional. Alternativamente, uno o más de los diversos ingredientes pueden precalentarse a una temperatura de, por ejemplo, 36 a 80 °C antes de combinarse con los otros ingredientes para producir la espuma. En otras realizaciones, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de, por ejemplo, 36 a 80 °C, después de su formación y para ayudar a impulsar el endurecimiento. Aún en otras realizaciones más, la mezcla de reacción se introduce en un molde que se precalienta a una temperatura de 36 a 80 °C y se deja endurecer en ese molde sin ninguna aplicación adicional de calor.

La espuma se puede preparar en un proceso con elevación libre (placa) o en un proceso de moldeo. En un proceso con elevación libre, la mezcla de reacción se introduce en un recipiente abierto y se la deja expandir al menos en la dirección vertical sin restricción o solo con una mínima restricción (como el peso de una película polimérica). En un proceso de espuma industrial en forma de placa, la mezcla de reacción se forma continuamente llevando los diversos ingredientes individualmente o en dos o más subcombinaciones a un cabezal de mezclado, donde se mezclan continuamente y se dispensan hacia una cubeta en la que la mezcla de reacción se expande y se endurece.

En un proceso de moldeo, los diversos ingredientes o diversas subcombinaciones de los mismos se mezclan y se introducen en un molde, y se endurecen en el molde cerrado. La cantidad de mezcla de reacción introducida en el molde es tal que, tras la expansión y el endurecimiento, el molde se llena y la densidad de la espuma producida es de 24 a 80 kg/m³. El molde puede precalentarse para evitar los efectos de la disipación de calor. En el denominado proceso de "moldeo en frío", el molde se precalienta opcionalmente de 36 a 80 °C, preferiblemente de 40 a 60 °C, y el endurecimiento tiene lugar en el molde sin un calentamiento adicional de este mismo molde. En un proceso de moldeo en caliente, el molde puede precalentarse o no, y después de introducir la mezcla de reacción, el molde se calienta externamente (como en un horno) de 36° a 80 °C, preferiblemente de 50 a 80 °C, hasta que la mezcla de reacción se endurezca al menos lo suficiente como para formar una espuma estable que pueda desmoldarse sin daños permanentes.

La espuma resultante se caracteriza por tener una resiliencia de al menos el 50 % en el ensayo de rebote de bola ASTM D3574, y/o una pérdida de histéresis del 30 % o menos según lo medido según la norma ISO 3386, y además tiene una densidad de espuma de 24 a 80 kg/m³. La resiliencia puede ser, por ejemplo, al menos del 60 % en el ensayo de rebote de la bola, y/o la pérdida de histéresis no puede ser superior al 25 %. Las espumas en forma de placa de la invención comúnmente tienen más densidades de espuma de entre 24 y 60 kg/m³, mientras que las espumas moldeadas de la invención comúnmente tienen más densidades de espuma de entre 40 y 80 kg/m³ o entre 40 y 60 kg/m³. Las densidades de espuma son densidades de espuma en núcleo medidas según la norma ISO 854.

La espuma de alta resiliencia es útil en diversas aplicaciones de acolchado, como colchones, asientos, almohadas, aplicaciones de embalaje y similares.

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

En los siguientes ejemplos:

El polioliol A es un copolímero nominalmente trifuncional con un peso molecular de 5000, con una cantidad principal de óxido de etileno y una cantidad secundaria de óxido de 1,2-propileno.

El polioliol B es un copolímero en bloque de aproximadamente 5500 de peso molecular de óxido de propileno y óxido de etileno. Tiene una funcionalidad nominal de 4,7 y una funcionalidad real por debajo de 4. Contiene al menos un 80 % de grupos hidroxilo primarios.

El polioliol C es un copolímero en bloque nominalmente trifuncional con un peso molecular de 5700 de óxido de propileno y óxido de etileno. Contiene al menos un 80 % de grupos hidroxilo primarios.

El polioliol D es un polioliol nominalmente hexafuncional de peso equivalente de 1900 hecho mediante la adición secuencial de PO y óxido de etileno a un iniciador de sorbitol. El óxido de etileno polimerizado constituye el 16 % del peso del polioliol D. El polioliol D se prepara usando un catalizador de polimerización de óxido de hidróxido de potasio y contiene más de 0,02 mEq/g de impurezas monofuncionales.

5 DEOA son las siglas para dietanolamina, un reticulante.

El catalizador A es una mezcla de dimetilaminoetiléter y un catalizador de amina no fugitivo.

El catalizador B es una mezcla de una solución al 33 % de trietilendiamina en dipropilenglicol y una solución al 70 % de bis(dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol.

El tensioactivo A es un tensioactivo de silicona vendido por Evonik bajo la designación comercial Tegostab™ B 8715.

10 El tensioactivo B es un tensioactivo de silicona vendido por Evonic bajo la designación comercial Tegostab™ B8783 LF2.

El poliisocianato a base de MDI tiene un contenido nominal de NCO del 30,8 % en peso.

El TDI es una mezcla en proporción 80/20 de los isómeros 2,4 y 2,6 de diisocianato de tolueno.

15 El iniciador de sorbitol es un producto de reacción de sorbitol y óxido de 1,2-propileno en una proporción de aproximadamente 15 moles de óxido de propileno por mol de sorbitol, o alrededor de 2,5 moles de óxido de propileno por grupo hidroxilo de la molécula de sorbitol de partida. El producto tiene un peso equivalente de hidroxilo de alrededor de 173 y un peso molecular de alrededor de 1038.

Ejemplo 1

20 686 g del iniciador de sorbitol y 0,390 g de un complejo catalítico de hexacianocobaltato de zinc se combinan en un reactor de acero inoxidable de 11,5 litros. Después de la separación al vacío a 130 °C, el reactor se calienta a 150 °C y se alimentan al reactor 76 g de óxido de 1,2-propileno (PO) para activar el catalizador. Cuando el catalizador se ha activado, como lo indica una disminución en la presión del reactor, se alimentan al reactor 303 g de PO a una velocidad de 15 g/minuto. En este punto, la cantidad total de óxido de propileno agregada al sorbitol (incluido el óxido de propileno agregado durante la formación del iniciador de sorbitol) es de aproximadamente 21,6 moles por mol de sorbitol, o
25 alrededor de 3,6 moles de PO por mol de grupos hidroxilo de sorbitol. Inmediatamente después de la alimentación de óxido de propileno, 6734 g de una mezcla de PO y EO que contiene 21,7 % en peso de EO se alimentan al reactor a una velocidad de 15 g/min. El poliéter polioliol resultante tiene un valor de OH de 29,7 mg de KOH/g, un peso equivalente de hidroxilo de alrededor de 1883, un peso molecular de alrededor de 11 300 y una viscosidad de 1950 cSt a 25 °C. La proporción de grupos hidroxilo primarios es inferior al 50 %. La insaturación terminal es inferior a 0,010 mEq/g de polímero. El polioliol contiene un 1,5 % en peso de residuos del iniciador de sorbitol, un 80,2 % de óxido de propileno
30 polimerizado y un 18,3 % de óxido de etileno polimerizado.

35 Las espumas de alta resiliencia están hechas de las formulaciones de espuma descritas en la Tabla 1, usando el poliisocianato a base de MDI. En cada caso, todos los ingredientes excepto el poliisocianato se combinan en un polioliol formulado. Las espumas se elaboran procesando el polioliol y el isocianato formulados a través de un equipo de espumado a baja presión y a temperatura ambiente y dispensando la mezcla de reacción resultante en un recipiente abierto donde se eleva frente a su propio peso para formar una espuma de poliuretano de alta resiliencia.

Tabla 1: Formulaciones de espuma

Ingrediente	Partes por peso			
	Espuma 1-A	Espuma 1-B	Espuma 1-C	Comp. A*
Polioliol de Ejemplo 1	63,2	40	20	0
Polioliol A	1,5	1,5	1,5	1,5
Polioliol B	30,2	30,2	30,2	30,2
Polioliol C	0	23,2	43,2	63,2
DEOA	0,3	0,3	0,3	0,3
Agua	3,3	3,3	3,3	3,3
Catalizador A	1,0	1,0	1,0	1,0
Tensioactivo A	0,45	0,45	0,45	0,45
Poliisocianato a base de MDI	50	50	50	50
*No es un ejemplo de esta invención.				

- 5 La densidad de la espuma del núcleo se mide según la norma ISO 854. La resistencia a la tracción a un alargamiento del 25 %, 40 % y 65 %, el alargamiento a la rotura, el módulo, la resistencia al desgarro y la resiliencia se miden según el estándar ASTM D3574. La deformación remanente por compresión se mide según la norma ISO 1856. La pérdida de histéresis se mide según la norma ISO 3386. El tiempo de cremado, el tiempo de gelificación y el tiempo de elevación se describen en el "Polyuretane Handbook", de G. Oertel, Hanser Publishers, 2ª edición, TP1180.P8P5713 (1993), pág. 101. Los resultados son los indicados en la Tabla 2.

Tabla 2

Propiedad	Espuma 1-A	Espuma 1-B	Espuma 1-C	Comp. A*
Tiempo de cremado, s	18	20	20	17
Tiempo de gelificación, s	103	100	136	90
Tiempo de elevación, s	No determinado	124	165	124
Densidad de espuma, kg/m ³	56,1	55,5	55,4	54,2
Deformación remanente por compresión, %	7,9	7,2	6,7	5,7
Resistencia a la tracción, 25 % de alargamiento, kPa	5,6	5,6	6,3	4,9
Resistencia a la tracción, 40 % de alargamiento, kPa	7,1	7,2	8,0	6,3
Resistencia a la tracción, 65 % de alargamiento, kPa	15,8	15,8	17,6	13,8
Módulo de tracción, MPa	0,19	0,15	0,16	0,14
Alargamiento a la rotura, %	60	62	62	59
Factor SAG	2,8	2,8	2,8	2,8
Resistencia al desgarro, N/mm	0,153	0,152	0,177	0,176
Resiliencia, %	53	54	55	58
Pérdida de histéresis	28,6	25,7	25,4	21,5
*No es un ejemplo de esta invención.				
*No es un ejemplo de esta invención.				

- 10 Los ejemplos de las espumas 1-A, 1-B y 1-C demuestran el efecto de reemplazar parte o la totalidad de un poliéter poliol trifuncional convencional que tiene una alta proporción de grupos hidroxilo primarios (poliol C) con un copolímero de óxido de propileno y óxido de etileno aleatorio nominalmente hexafuncional que tiene una proporción mucho menor de grupos hidroxilo primarios (el poliol de Ejemplo 1). Sorprendentemente, la sustitución del poliol del Ejemplo 1 por poliol C conduce a la formación de espumas de alta resiliencia que tienen propiedades muy similares a las del control (espuma A comparativa). Aún más sorprendente es que la formulación de espuma sea estable sin ningún cambio en el tensioactivo estabilizante de espuma, y que se eleve y endurezca sin el colapso de la espuma.

Ejemplos 2 y 3

- 20 Ejemplo 2: 666,5 g del iniciador de sorbitol, 0,374 g de un complejo catalizador de hexacianocobaltato de zinc y 5,1 g de sec-butóxido de aluminio se combinan en un reactor de acero inoxidable de 11,5 litros. Después de la separación al vacío a 130 °C, el reactor se calienta a 150 °C y se alimentan al reactor 85 g de PO para activar el catalizador. Cuando el catalizador se ha activado, como lo indica una disminución en la presión del reactor, se alimentan al reactor 277 g de PO a una velocidad de 15 g/minuto. En este punto, la cantidad total de óxido de propileno agregada al sorbitol (incluido el óxido de propileno agregado durante la formación del iniciador de sorbitol) es de aproximadamente 21,2 moles por mol de sorbitol, o alrededor de 3,5 moles de PO por mol de grupos hidroxilo de sorbitol. Inmediatamente después de la alimentación de óxido de propileno, se alimentan al reactor 6454 g de una mezcla de PO y EO que contiene 21,7 % en peso de EO a una velocidad de 14 g/min. El poliéter poliol resultante tiene un valor de OH de 29,8 mg de KOH/g, un peso equivalente de hidroxilo de alrededor de 1883, un peso molecular de alrededor de 11 300, y una viscosidad de 2120 cSt a 25 °C. Menos del 50 % de los grupos hidroxilo son primarios. La insaturación terminal es inferior a 0,010 mEq/g de polímero. El poliol contiene un 1,6 % en peso de residuos del iniciador de sorbitol, un 79,7 % de óxido de propileno polimerizado y un 18,7 % de óxido de etileno polimerizado.
- 30 Ejemplo 3: 704 g del iniciador de sorbitol, 0,40 g de un complejo catalítico de hexacianocobaltato de zinc y 1,04 g de sec-butóxido de aluminio se combinan en un reactor de acero inoxidable de 11,5 litros. Después de la separación al vacío a 130 °C, el reactor se calienta a 150 °C y se alimentan al reactor 76 g de óxido de 1,2-propileno (PO) para activar el catalizador. Cuando el catalizador se ha activado, como lo indica una disminución en la presión del reactor, se alimentan al reactor 303 g de PO a una velocidad de 15 g/minuto. En este punto, la cantidad total de óxido de propileno agregada al sorbitol (incluido el óxido de propileno agregado durante la formación del iniciador de sorbitol)

5 es de alrededor de 21,6 moles por mol de sorbitol, o alrededor de 3,6 moles de PO por más de grupos hidroxilo de sorbitol. Inmediatamente después de la alimentación de óxido de propileno, 6734 g de una mezcla de PO y EO que contiene 21.7 % en peso de EO se alimentan al reactor a una velocidad de 15 g/min. El poliéter polioliol resultante tiene un valor de OH de 29,8 mg de KOH/g, un peso equivalente de hidroxilo de alrededor de 1883, un peso molecular de alrededor de 11 300 y una viscosidad de 1960 cSt a 25 °C. Menos del 50 % de los grupos hidroxilo son primarios. La insaturación terminal es inferior a 0,010 mEq/g de polímero. El polioliol contiene un 1,6 % en peso de residuos del iniciador de sorbitol, un 79,8 % de óxido de propileno polimerizado y un 18,7 % de óxido de etileno polimerizado.

10 Las espumas de alta resiliencia 1-D, 2 y 3 están hechas de las formulaciones de espuma descritas en la Tabla 3, usando el TDI como el poliisocianato. En cada caso, todos los ingredientes excepto el TDI se combinan en un polioliol formulado. Las espumas se preparan procesando el polioliol y el TDI formulados a través de un equipo de espumado a baja presión a temperatura ambiente y dispensando la mezcla de reacción resultante a un recipiente abierto donde se eleva frente a su propio peso para formar una espuma de poliuretano moldeada de alta resiliencia.

Tabla 3: Formulaciones de espuma

Ingrediente	Partes por peso			
	Espuma 1-D	Espuma 2	Espuma 3	Comp. B*
Poliol de Ejemplo 1	50	0	0	0
Poliol de Ejemplo 2	0	50	0	0
Poliol de Ejemplo 3	0	0	50	0
Poliol A	5	5	5	5
Poliol D	45	45	45	95
Reticulantes	2,5	2,5	2,5	2,5
Agua	2,73	2,73	2,73	2,73
Catalizador B	0,10	0,10	0,10	0,10
Tensioactivo B	0,40	0,40	0,40	0,40
TDI (índice 102)	41,2	41,2	41,2	41,2
*No es un ejemplo de esta invención.				

15 Se mide en cada una de las espumas: la densidad de espuma del núcleo (ISO 854), la depresión de fuerza de compresión (ISO 3386), el factor SAG (ISO 3386), la histéresis (ISO 3386), la resistencia al desgarro (ISO 3067-89), la resiliencia (ASTM D3574), la deformación remanente por compresión al 75 % y al 90 % de compresión (ISO 1856) y la deformación remanente por compresión en húmedo (BS ISO 13362). Los resultados son los indicados en la Tabla 4.

Tabla 4

Propiedad	Espuma 1-D	Espuma 2	Espuma 3	Comp. B*
Densidad de espuma, kg/m ³	32,0	31,3	27,1	30,1
40 % de depresión por fuerza de compresión, kPa	2,3	2,2	1,4	1,9
Factor SAG, kPa	2,9	2,6	2,7	2,8
Pérdida de histéresis, %	22,3	22,9	21,6	22,7
Resistencia al desgarro, N/mm	119	122	109	142
Resiliencia, %	59	57	57	60
Deformación remanente por compresión, 75 %, %	5,4	5,7	5,8	5,6
Deformación remanente por compresión, 90 %, %	5,5	5,5	9,5	5,1
Deformación remanente por compresión en húmedo, %	6,9	7,2	13,3	11,2
*No es un ejemplo de esta invención.				

20 Los datos en la Tabla 4 muestran el efecto del reemplazo de aproximadamente la mitad de un copolímero de bloque convencional PO-EO iniciado con sorbitol (polioliol D) con un copolímero aleatorio iniciado con sorbitol de la invención. Sorprendentemente, la formulación de espuma es estable frente al colapso a pesar de la gran reducción en la cantidad

de copolímero de bloque PO-EP. Las espumas 1-D, 2 y 3 exhiben propiedades muy similares a las de la muestra B comparativa, a pesar de la sustitución del polioliol diferente.

Ejemplo 4

5 584 g del iniciador de sorbitol (584 g), 0,320 g del catalizador de DMC (0,320 g) y 5,5 µl de una solución 0,15 M de
 10 ácido fosfórico se mezclan completamente y se agregan a un reactor Parr de 8 litros. El reactor se purga
 completamente con nitrógeno con agitación, y luego se calienta a 130 °C con una purga de nitrógeno para secar los
 contenidos del reactor. Después de la fase de secado, se detiene la purga de nitrógeno, se cierra la ventilación del
 reactor y se calienta el reactor a 160 °C con agitación constante. Se agrega al reactor una pequeña cantidad de PO
 para aumentar la presión del reactor a 20 psig (140 kPa) para activar el catalizador de DMC. Cuando el catalizador se
 15 activa, como lo indica una disminución en la presión del reactor, se agregan 258 g de PO en una etapa de alimentación
 inicial a una velocidad para mantener la presión del reactor en o a menos de 20 psig (140 kPa). Cuando se completa
 esta alimentación inicial de PO, 1197 g de EO y 4361 g de PO se coalimentan al reactor. Cuando se completa la
 coalimentación, el reactor se cierra nuevamente y el óxido sin reaccionar en la mezcla de reacción se deja asimilar
 durante 30 minutos. Luego se enfría el reactor a menos de 50 °C y se retiran los contenidos del reactor. El producto
 tiene un peso molecular de 10 900 por GPC. Menos del 50 % de los grupos hidroxilo son primarios. La insaturación
 terminal es inferior a 0,010 mEq/g de polímero.

Ejemplo 5

20 El polioliol del Ejemplo 5 se prepara en un reactor a presión de 500 ml equipado con un circuito de recirculación, un
 agitador mecánico y un puerto de salida. La presión del reactor se controla en el puerto de salida con una válvula de
 control gracias a la supervisión de un ordenador que controla el proceso, que permite mantener la presión del reactor
 en un punto de ajuste de presión especificado. La toma de descarga del reactor discurre a través de la válvula de
 control de presión y dentro de una botella de recogida de muestras donde se recoge el producto de la reacción. Los
 contenidos del reactor se hacen recircular alrededor del circuito de recirculación por medio de una bomba de engranaje
 25 Micropump. El circuito de recirculación está equipado con una celda de flujo de infrarrojo cercano (NIR) que está
 conectada a un analizador ABB NIR. El analizador NIR supervisa el contenido de hidroxilo y la concentración de
 oxirano sin reaccionar en la mezcla de reacción. El circuito de recirculación está equipado además con puntos de
 inyección para reactivos de oxirano (EO y PO), el iniciador de sorbitol y el catalizador. Los oxiranos y el iniciador de
 sorbitol se dispensan desde los cilindros de almacenamiento al circuito de recirculación a través de los controladores
 de flujo másico Bronkhorst M13 mediante el control de un ordenador de control de procesos.

30 El catalizador de DMC se prepara como una suspensión al 2 % en peso en dipropilenglicol n-butyl éter, y se dispensa
 en el circuito de recirculación a través de una bomba dispensadora Valco Instruments modelo M50 a una velocidad
 que proporcione la concentración deseada del catalizador en estado estacionario en la mezcla de reacción.

35 Las relaciones de alimentación de todos los componentes se controlan para producir un polioliol del peso molecular
 promedio en número objetivo, % de EO y % de PO en peso. Las velocidades de adición se controlan para dar como
 resultado un tiempo de residencia especificado en el reactor. El tiempo de residencia se define como la cantidad de
 tiempo requerida para alimentar al reactor componentes suficientes en peso para desplazar completa y exactamente
 los contenidos completos del reactor una vez.

40 Se colocan 39,4 g del iniciador de sorbitol en el reactor junto con 0,37 µl de ácido fosfórico (0,15 M) y el catalizador de
 DMC (0,022 g). La mezcla se agita y se purga con nitrógeno mientras se calienta a 130 °C. El reactor se mantiene a
 130 °C con agitación constante y purga de nitrógeno durante 90 minutos para secar los contenidos del reactor.

Después de la fase de secado, el reactor se calienta a 150 °C mientras se sigue purgando con nitrógeno. Cuando el
 reactor alcanza los 150 °C, se detiene la purga de nitrógeno y se cierra la ventilación del reactor. El PO y el EO se
 agregan lentamente al reactor a una relación de masa de 3,86 gramos de PO por gramo de EO.

45 Cuando la presión en el reactor alcanza aproximadamente 30 psig (210 kPa), la bomba de recirculación se enciende
 y los contenidos del reactor se hacen recircular a través de la celda de flujo NIR y se devuelven al reactor. Cuando la
 presión en el reactor aumenta a 35 psig (245 kPa), la toma de descarga del reactor se abre y la válvula de control de
 presión en la toma de descarga del reactor se ajusta a 40 psig (280 kPa). La válvula de control de presión mantiene
 la presión del reactor durante el resto de la operación del reactor.

50 La adición de los óxidos se mantiene hasta que se agregan al reactor un total de 306 g de PO y 79 g de EO, momento
 en el cual el iniciador de sorbitol ha avanzado a un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 1900. En este
 punto, se ha iniciado una alimentación de la suspensión del catalizador de DMC a una velocidad de 8 µl por minuto,
 que corresponde a una concentración del catalizador en estado estacionario de 60 ppm. Al mismo tiempo, la adición
 del iniciador de sorbitol se inicia a una velocidad de 0,216 gramos por minuto. La velocidad de adición de óxido se
 55 ajusta para proporcionar una velocidad de adición de 1,76 gramos de PO y 0,46 gramos de EO por minuto. Se permite
 que la temperatura del reactor aumente a 160 °C y se conserva para luego mantenerse a esa temperatura.

Estos caudales y condiciones de funcionamiento producen un polioliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo de
 aproximadamente 1900 que contiene un 18,7 % de EO en peso, en un proceso continuo que funciona con un tiempo

de residencia de 3 horas y una concentración del catalizador de DMC en estado estacionario de 60 ppm.

La adición simultánea de todos los componentes se mantiene durante un total de 17 horas, lo que corresponde a más de 5 tiempos de residencia en el reactor. El producto resultante se analiza y se encuentra que tiene un peso molecular promedio en número de 11 200, medido mediante análisis GPC. Menos del 50 % de los grupos hidroxilo son primarios. La insaturación terminal es inferior a 0,010 mEq/g de polímero.

5

Ejemplo 6

Se añaden 1536 g del iniciador de sorbitol y 375 mg de catalizador de DMC a un reactor de acero inoxidable de 11,5 litros. A 150 °C, se alimentan al reactor 171 g de PO para activar el catalizador. Después de la activación del catalizador (como lo indica una caída en la presión del reactor), se introducen gradualmente otros 678 g de PO en el reactor a un caudal de 10 g/min y a una temperatura de 160 °C. Luego, se alimentan al reactor 5116 g de una mezcla de 27,4 % de EO y 72,6 % de PO. Esto produce un producto intermedio que tiene un valor de OH de 69,4 mg de KOH/g (correspondiente a un peso equivalente de hidroxilo de 808 y a un peso molecular de alrededor de 4850) y una viscosidad de 857 cSt a 25 °C.

10

Una porción del producto intermedio se combina con suficiente catalizador de DMC para producir una suspensión que contiene un 1 % en peso del catalizador. La suspensión se carga en un reactor continuo de 90 litros. A 160 °C, 114 g/h de la suspensión, 1,57 kg/h del iniciador de sorbitol, 3,35 kg/h de óxido de etileno y 12,93 kg/h de óxido de propileno se alimentan simultáneamente al reactor. El producto de poliol resultante tiene un valor de OH de 29 mg de KOH/g (correspondiente a un peso equivalente de hidroxilo de 1934 y un peso molecular de aproximadamente 11 600) y una viscosidad de 3240 cSt a 25 °C. Menos del 50 % de los grupos hidroxilo son primarios. La insaturación terminal es inferior a 0,010 mEq/g de polímero.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Un método para hacer una espuma de poliuretano que tiene una resiliencia de al menos 50 % en el ensayo de rebote de bola ASTM 3574 y/o una pérdida de histéresis de no más del 30 % según la norma ISO 3386, una densidad de espuma de 24 a 80 kg/m³ y un contenido de segmento duro del 22 al 40 % en peso, que comprende hacer reaccionar, en una o más etapas y en presencia de al menos un tensioactivo estabilizante de espuma y al menos un catalizador para la reacción de un grupo alcohol con un grupo isocianato, reactivos formadores de poliuretano que comprenden uno o más polioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 gramos por equivalente, al menos un reticulante, 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 constituye(n) al menos el 55 % en peso de los reactivos formadores 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 es uno o más copolímeros aleatorios formados por polimerización de una mezcla del 70 al 95 % en peso de óxido de propileno y del 5 al 30 % en peso de óxido de etileno sobre un compuesto iniciador, el/los copolímero(s) aleatorio(s) que tiene(n) una funcionalidad hidroxilo nominal de al menos 5, un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1500 g/equivalente, no más de 0,01 miliequivalentes por gramo de insaturación terminal, en donde el óxido de propileno y el óxido de etileno polimerizados aleatoriamente constituyen al menos el 80 % del peso total del copolímero aleatorio y además en donde al menos el 70 % de los grupos hidroxilo de los copolímeros aleatorios son hidroxilos secundarios.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el copolímero aleatorio tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 6 a 8.
3. El método de la reivindicación 1 o 2 en donde el compuesto iniciador es sorbitol.
4. El método de cualquier reivindicación precedente en donde el copolímero aleatorio tiene un peso equivalente de hidroxilo de 1500 a 2300 g/equivalente.
5. El método de cualquier reivindicación precedente en donde el copolímero aleatorio contiene no más de 0,007 miliequivalentes por gramo de insaturación terminal.
6. El método de cualquier reivindicación precedente en donde el copolímero aleatorio contiene bloques internos de óxido de propileno homopolimerizado formado por homopolimerización en una o más etapas de 1 a 4 moles de óxido de propileno por equivalente de hidroxilo del iniciador antes de realizar la polimerización aleatoria.
7. El método de cualquier reivindicación precedente en donde el copolímero aleatorio constituye al menos el 30 % en peso de dicho(s) poliol(es) que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000.
8. El método de cualquier reivindicación precedente en donde el copolímero aleatorio constituye del 40 al 95 % en peso de dicho(s) poliol(es) que tiene(n) un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000.
9. El método de cualquier reivindicación precedente en donde la densidad de la espuma es de 24 a 60 kg/m³.
10. El método de cualquier reivindicación precedente en donde el/los poliol(es) que tiene(n) un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1000 incluye(n) al menos uno de: a) un polímero 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 y b) un polímero de al menos el 70 % en peso de óxido de 1,2-propileno y hasta el 30 % en peso de óxido de etileno, en donde al menos el 50 % de los grupos hidroxilo son primarios.
11. El método de cualquier reivindicación precedente en donde la espuma tiene un contenido de segmento duro del 30 al 40 % en peso.
12. Una espuma de poliuretano de alta resiliencia hecha según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
13. Un copolímero aleatorio formado mediante la polimerización de una mezcla del 70 al 95 % en peso de óxido de propileno y del 5 al 30 % en peso de óxido de etileno en un compuesto iniciador, el copolímero aleatorio que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de al menos 5, un peso equivalente de hidroxilo de al menos 1500 gramos por equivalente y no más de 0,01 mEq/g de insaturación terminal, en donde el óxido de propileno y el óxido de etileno polimerizados aleatoriamente constituyen al menos el 80 % del peso total del copolímero aleatorio y además en donde al menos el 70 % de los grupos hidroxilo del /de los copolímero(s) aleatorio(s) son hidroxilos secundarios.
14. El copolímero aleatorio de la reivindicación 13 que contiene bloques internos de óxido de propileno homopolimerizado formado por homopolimerización en una o más etapas de 1 a 4 moles de óxido de propileno por equivalente de hidroxilo del iniciador antes de realizar la polimerización aleatoria.
15. Un proceso para producir el copolímero aleatorio de cualquiera de las reivindicaciones 13-14, que comprende establecer condiciones de polimerización en estado estacionario en un reactor continuo, alimentar continuamente al reactor continuo en condiciones de reacción un compuesto iniciador que tiene al menos 5 grupos hidroxilo o una mezcla de compuestos iniciadores que incluye al menos un iniciador que tiene al menos 5 grupos hidroxilo, un complejo catalizador de cianuro de metal doble y una mezcla del 70 al 95 % en peso de óxido de propileno y consecuentemente del 5 al 30 % en peso de óxido de etileno, y retirar continuamente el copolímero aleatorio del reactor continuo, mientras se mantienen dichas condiciones de polimerización en estado estacionario en el reactor continuo.