



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 856**

51 Int. Cl.:
C08G 18/63 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)
C08F 291/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07803491 .5**
96 Fecha de presentación : **14.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2066720**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

54 Título: **Método para formar un polioli de injerto y artículo de poliuretano formado a partir del polioli de injerto.**

30 Prioridad: **14.09.2006 US 531784**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.04.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Borst, Joseph P. y**
Scheffler, Gene M.

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 356 856 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para formar un poliol de injerto y artículo de poliuretano formado a partir del poliol de injerto.

Campo de la invención

5 La presente invención hace referencia en general a un poliol de injerto, un método para formar el poliol de injerto y un artículo de poliuretano formado a partir del poliol de injerto. Más específicamente, el método incluye proporcionar una agente de transferencia de cadena que incluye menos de cinco átomos de carbono, al menos un átomo no metálico y al menos un parte hidrofílica.

Descripción del arte relacionado

10 Los polioles de injerto convencionales, los métodos de formación de polioles de injerto y los artículos de poliuretano (10) formados a partir de los polioles de injerto son ya conocidos en el arte. Normalmente, los métodos incluyen la polimerización de monómeros para formar polímeros, en presencia de un poliol portador, un agente de transferencia de cadena y un iniciador del radical libre, y así se forma el poliol de injerto. El poliol portador sirve de base para la formación del poliol de injerto. El agente de transferencia de cadena controla el peso molecular y el tamaño de los polímeros sin cambiar la tasa de conversión general de los monómeros polimerizables en polímeros. El iniciador del radical libre se descompone y forma radicales libres los cuales, mediante la propagación, facilitan la polimerización de los monómeros.

15 Los agentes de transferencia de cadena comunes como los alcoholes y los hidrocarburos de tiol se utilizan más comúnmente en la formación de los polioles de injerto y los artículos de poliuretano (10). Los alcoholes deben utilizarse en grandes cantidades para que sean efectivos y deben reciclarse si se los quiere utilizar de modo económico. Un método para reciclar alcoholes es la extracción al vacío que aumenta un tiempo necesario para la formación del poliol de injerto (es decir, el tiempo de ciclo), en comparación con un tiempo necesario para formar los polioles de injerto cuando se utilizan hidrocarburos de tiol que no necesitan reciclaje. Cuando se forman los artículos de poliuretano (10) a partir de los polioles de injerto en fórmulas de espuma de alto contenido de solventes y de agua, los hidrocarburos de tiol facilitan la formación de superficies rugosas y desperejas (12) y también facilitan la separación/degradación de las superficies (12) de los artículos de poliuretano (10) como se muestra en las Figuras 1 y 2. Específicamente, los hidrocarburos de tiol incluyen largas cadenas de carbono lo que hace que los hidrocarburos de tiol sean hidrófobos. Mientras que los expertos en el arte no comprenden un mecanismo exacto de separación/degradación, se cree que los hidrocarburos de tiol hidrófobos, incorporados al poliol de injerto, hacen que el poliol de injerto sea incompatible con cualquier tipo de agua allí presente y por lo tanto crean una inestabilidad que facilita la separación/degradación de las superficies (12). Por el contrario, los alcoholes, a pesar de ser hidrófilos, son extremadamente costosos si no se los recicla y comparados con los hidrocarburos de tiol su utilización es menos preferente en procesos comerciales ya que su utilización aumenta los costos de producción y los tiempos de ciclo. Además, la utilización de hidrocarburos de tiol puede aumentar el aroma de los polioles de injerto y los artículos de poliuretano (10) fabricados a partir de los polioles de injerto, como se revela en la patente U.S. Pat. No. 4652589.

35 La patente estadounidense N° 4661531 de Davis et al. muestra la preparación de polioles de injerto utilizando 2-mercaptoetanol como agente de transferencia de cadena.

40 Aparte de los alcoholes y los hidrocarburos de tiol también se conocen en el arte otros agentes de transferencia de cadena y han sido utilizados en la polimerización de monómeros. La patente estadounidense N° 5354800 de Suzuki et al. revela un método que utiliza un agente de transferencia de cadena hidrófilo (por ejemplo, 3-mercapto-1,2-propanodiol o 2-mercaptoetanol) y un agente de transferencia en cadena hidrófobo, para polimerizar monómeros para formar una dispersión de polímero en agua (es decir, un látex). Sin embargo, para la formación de un poliol de injerto no se utilizan ni agentes de transferencia de cadena hidrófilo ni hidrófobos. De hecho, el método de la patente '800 apunta específicamente a dispersiones acuosas y no a dispersiones de polieterol. Debido a que los polioles de injerto no se forman en dispersiones acuosas, el método de la patente '800 no puede aplicarse para la formación de los polioles de injerto, de artículos de poliuretano (10) formados a partir de los polioles de injerto, ni para reducir la separación y degradación de las superficies (12) de los artículos de poliuretano (10).

45 La patente estadounidense N° 5986011 de Ellis et al. también revela un método que utiliza otros agentes de transferencia de cadena distintos de los alcoholes e hidrocarburos de tiol. El método de la patente '011, al igual que el método de la patente '800, utiliza un agente de transferencia de cadena hidrófilo (3-mercapto-1,2-propanodiol o 2-mercaptoetanol) y un agente de transferencia en cadena hidrófobo en la polimerización de los monómeros. También al igual que en la patente '800, ni el agente de transferencia de cadena hidrófobo ni el hidrófilo de la patente '011 se utilizan en la formación de polioles de injerto. En cambio, los agentes de transferencia de cadena de la patente '011 se utilizan para la polimerización de monómeros en reactores discontinuos secuenciales para utilizarlos para la producción de adhesivos de acrilato sensibles a la presión. Como tal, este método tampoco puede aplicarse directamente a la

formación de polioles de injerto, de artículos de poliuretano (10) formados a partir de los polioles de injerto, ni para reducir la separación y degradación de las superficies (12) de los artículos de poliuretano (10).

Además de los agentes de transferencia de cadena, los iniciadores de radicales libres también se utilizan en la polimerización de monómeros, pero funcionan de una manera distinta a la de los agentes de transferencia de cadena como se describió al principio. La patente estadounidense N° 3960824 de Hicks revela un método que utiliza una variedad de compuestos de azufre (por ejemplo, mercaptanos) que funcionan como iniciadores de radicales libres y no como agentes de transferencia de cadena en la polimerización de monómeros. Los compuestos de azufre de la patente '824, que actúan como iniciadores de radicales libres, radicalizan el oxígeno en el aire para iniciar la polimerización de los monómeros, pero no sirven para controlar el peso molecular ni el tamaño de los polímeros ni tampoco funcionan como agentes de transferencia de cadena. Como tal, este método según se presenta, no muestra la formación de polioles de injerto utilizando agentes de transferencia de cadena, artículos de poliuretano (10) formados a partir de esos polioles de injerto, ni la reducción de la separación y degradación de las superficies (12) de los artículos de poliuretano (10).

Por lo tanto, todavía existe una oportunidad de formar un poliol de injerto con un tiempo de ciclo minimizado mientras se utiliza un agente de transferencia de cadena que no requiere de eliminación ni reciclaje costosos. Existe aún también una oportunidad de formar un artículo de poliuretano a partir del poliol de injerto que posee una superficie que no tiende a separarse ni degradarse. Adicionalmente, sigue existiendo una oportunidad de utilizar un agente de transferencia de cadena de poco peso molecular que no imparta mal olor al poliol de injerto y que tenga el potencial de reaccionar en una red de poliuretano de un artículo de poliuretano, reduciendo potencialmente, de este modo, las emisiones del artículo de poliuretano.

Resumen de la invención y ventajas

La presente invención ofrece un poliol de injerto y un método para formar el poliol de injerto. El método incluye los pasos de proporcionar un monómero polimerizable y proporcionar un agente de transferencia de cadena que incluye de tres a nueve átomos de carbono. El agente de transferencia de cadena también incluye al menos una parte de tiol, y al menos una parte hidrofílica seleccionada del grupo de una parte de hidroxilo, una parte de amina y una parte de carboxilo. El método también incluye los pasos de proporcionar un poliol portador y proporcionar un iniciador de radical libre que incluye radicales libres. El método también incluye el paso de combinar el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre que incluye los radicales libres. El método incluye además el paso de reacción del monómero polimerizable y los radicales libres para polimerizar el monómero polimerizable y formar el poliol de injerto. La presente invención también proporciona un artículo de poliuretano que incluye el producto de reacción de un componente isocianato y el poliol de injerto formado a partir del método de la presente invención.

El agente de transferencia de cadena que se utiliza para la formación del poliol de injerto reduce la tendencia de una superficie de separarse y degradarse del artículo de poliuretano. Debido a que el agente de transferencia de cadena tiene entre 3 y 9 átomos de carbono y al menos una parte hidrofílica, el agente de transferencia de cadena no es hidrófobo y no provoca la separación de la superficie del artículo de poliuretano. El agente de transferencia de cadena también incluye al menos una parte de tiol lo que le permite controlar de manera efectiva el peso molecular y el tamaño de un polímero formado a partir de los monómeros polimerizables. Adicionalmente, el agente de transferencia de cadena no exige un proceso costoso de eliminación o de reciclaje. El agente de transferencia de cadena contribuye además con la formación del poliol de injerto con un tiempo de ciclo minimizado.

Breve descripción de las diferentes vistas de los dibujos

Otras ventajas de la presente invención se podrán apreciar con facilidad, a medida que se comprendan mejor con referencia a la siguiente descripción detallada cuando se las considera en relación con los dibujos adjuntos en donde:

La Figura 1 es una vista superior en perspectiva de un artículo de poliuretano del arte previo que tiene una superficie rugosa y despereja debido a la utilización de hidrocarburos de tiol hidrófobos como agentes de transferencia de cadena en la formación de los polioles de injerto utilizados para formar el artículo de poliuretano del arte previo;

La Figura 2 es una vista superior en perspectiva de un artículo de poliuretano del arte previo que tiene una superficie que muestra separación de degradación debido a la utilización de hidrocarburos de tiol hidrófobos como agentes de transferencia de cadena en la formación de los polioles de injerto utilizados para formar el artículo de poliuretano del arte previo; y

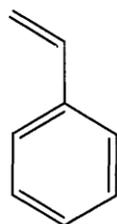
La Figura 3 es una vista superior en perspectiva de una realización de un artículo de poliuretano de la presente invención formado a partir del poliol de injerto de la presente invención y que presenta una superficie libre de rugosidad, pareja, sin separación ni degradación.

Descripción detallada de una realización preferente

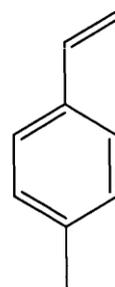
5 La presente invención proporciona un poliol de injerto y un método para formar el poliol de injerto. El poliol de injerto puede ser cualquier poliol de injerto conocido en el arte y puede incluir cualquier contenido de sólidos. Preferentemente, el poliol de injerto incluye un contenido de sólidos menor o igual a 70, más preferentemente de 30 a 65 y más preferentemente de 40 a 60 por ciento. Los polioles de injerto particularmente apropiados que pueden formarse a partir del método de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, polioles de injerto disponibles comercialmente de BASF Corporation de Wyandotte, MI, bajo el nombre comercial de Pluracol®.

15 El método para formar el poliol de injerto incluye el paso de proporcionar un monómero polimerizable. El monómero polimerizable puede ser cualquier conocido en el arte y, una vez polimerizado, contribuye al contenido de sólidos del poliol de injerto. El monómero polimerizable puede proporcionarse en cualquier cantidad, pero preferentemente en una cantidad de 25 a 70 y más preferentemente de 30 a 65 partes por peso por 100 partes por peso del poliol de injerto, para relacionarse con el contenido de sólidos descrito con anterioridad. En una realización, el monómero polimerizable se selecciona del grupo de estirenos, esteres de los ácidos acrílicos y metacrílicos, nitrilos y aminas etílicamente insaturados y sus combinaciones. En otra realización, el monómero polimerizable incluye estirenos, nitrilos y aminas etílicamente insaturados y sus combinaciones. En otra realización diferente, el monómero polimerizable incluye estirenos y acrilonitrilos. En otra realización, el monómero polimerizable incluye de 50 a 100 y más preferentemente de 50 a 85 partes por peso del estireno por 100 partes del peso del monómero polimerizable. Aún en otra realización, el monómero polimerizable incluye de 15 a 100 y más preferentemente de 30 a 50 partes por peso del acrilonitrilo por 100 partes del peso del monómero polimerizable.

25 Los ejemplos de los estirenos incluyen, pero no se limitan a, estireno, para-metilestireno y sus combinaciones. Con fines descriptivos únicamente, a continuación se ilustran las estructuras químicas del estireno y del para-metilestireno.

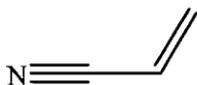


Estireno

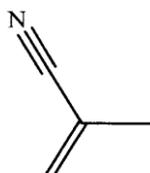


para-metil estireno

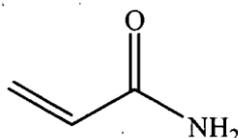
30 Los ejemplos de nitrilos y amidas etílicamente insaturados incluyen, pero no se limitan a, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida y combinaciones de los mismos. Con fines descriptivos únicamente, se ilustran a continuación las estructuras químicas del acrilonitrilo, metacrilonitrilo y acrilamida.



Acrilonitrino



Metacrilonitrilo

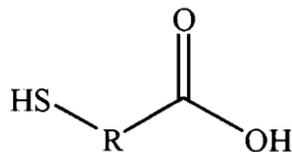


Acrilamida

35 El método también incluye el paso de proporcionar un agente de transferencia de cadena. Cabe destacar que, en la presente invención, el agente de transferencia de cadena funciona como un moderador de reacción, como se conoce en el arte. El agente de transferencia de cadena incluye entre 3 y 9 átomos de carbono, al menos una parte de tiol y al menos una parte hidrofílica seleccionada del grupo de una parte hidroxilo, una parte amina y una parte carboxilo. El agente de transferencia de cadena contribuye con la formación de un poliol de injerto en un tiempo de ciclo

minimizado, que se describe en detalle a continuación. Si el poliol de injerto se utiliza para crear un artículo de poliuretano (14), que también se describe en detalle más abajo, el agente de transferencia de cadena reduce una tendencia de la superficie (16) del artículo de poliuretano (14) a separarse y/o degradarse. El agente de transferencia de cadena puede proporcionarse en cualquier cantidad y preferentemente entre 0,4 y 2 y más preferentemente en una cantidad de 0,6 a 1,55 partes por peso por 100 partes del peso del monómero polimerizable. Sin intenciones de estar sujetos a ninguna teoría en particular, se cree que dado que el agente de transferencia de cadena tiene al menos una parte hidrofílica, el agente de transferencia de cadena no es hidrófobo y por lo tanto el poliol de injerto es más compatible con los artículos de poliuretano (14) fabricados con altos niveles de agua. También se cree que debido a que el agente de transferencia de cadena incluye al menos una parte de tiol, el agente de transferencia de cadena puede controlar de manera efectiva el peso molecular u el tamaño de un polímero formado a partir de los monómeros polimerizables. Además, se cree que el agente de transferencia de cadena contribuye con la formación del poliol de injerto en un tiempo de ciclo minimizado ya que se puede utilizar una cantidad mínima de extracción al vacío, como se describe en mayor detalle a continuación.

En una realización, el agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo de los ácidos mercaptocarboxílicos, hidroximercaptanos, aminomercaptanos, sulfuros de carbonilo, anhídridos de ácido sulfúrico, sales de los mismos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de los ácidos mercaptocarboxílicos apropiados incluyen, pero no se limitan a, ácido 2-mercaptopropionico, ácido 3-mercaptopropionico, ácido mercaptosuccínico y sus combinaciones. Con fines descriptivos únicamente, se ilustra a continuación la estructura química del ácido mercaptocarboxílico. Sin embargo, para los fines de la presente invención, el ácido mercaptocarboxílico no se limita a la siguiente estructura química.



Ácido mercaptocarboxílico

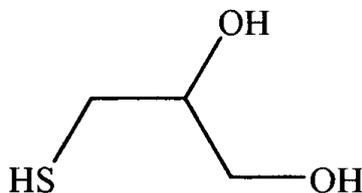
En esta estructura química, R puede incluir de 2 a 8 átomos de carbono.

Los ejemplos de un hidroximercaptano apropiado incluyen, pero no se limitan a, 3-mercapto-1,2-propanodiol, 3,4-dimetil-7-mercapto-3,4-heptanodiol, 6-mercapto-2,5-dimetil-1,2-hexanodiol, 6-mercapto-1,2-hexanodiol, 4-mercapto-1-butanol, 6-mercapto-1-hexanol, 4-mercapto-1,2-butanodiol, 2-mercapto-3-butanol, 3-mercapto-2-butanol, 1-mercapto-2-propanol, 3-mercapto-1-propanol y las combinaciones de los mismos. Con fines descriptivos únicamente, se ilustra a continuación la estructura química de un hidroximercaptano. Sin embargo, para los fines de la presente invención, el hidroximercaptano no se limita a la siguiente estructura química.



Hidroximercaptano

En esta estructura química, R puede incluir de tres a nueve átomos de carbono y puede incluir un segundo grupo hidroxilo. Con fines descriptivos únicamente, se ilustra a continuación la estructura química del 3-mercapto-1,2-propanodiol.



3-mercapto-1,2-propanodiol

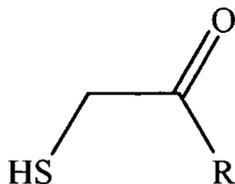
Con fines descriptivos únicamente, se ilustra a continuación la estructura química de un aminomercaptano. Sin embargo, para los fines de la presente invención, el aminomercaptano no se limita a la siguiente estructura química.



Aminomercaptano

En esta estructura química, R puede incluir de tres a nueve átomos de carbono.

Los ejemplos de sulfuro de carbonilo apropiados incluyen, pero no se limitan a, hexil mercaptoacetato, isopentil mercaptoacetato, etil tioglicolato, metil tioglicolato y las combinaciones de los mismos. Con fines descriptivos únicamente, se ilustra a continuación la estructura química de un sulfuro de carbonilo. Sin embargo, para los fines de la presente invención, el sulfuro de carbonilo no se limita a la siguiente estructura química.



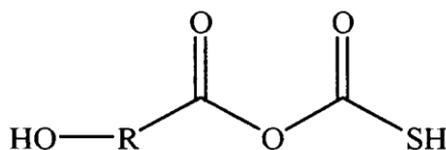
5

Sulfuro de carbonilo

En esta estructura química, R puede incluir cualquier parte orgánica que tenga entre 1 y 7 átomos de carbono.

Un ejemplo de anhídrido de ácido sulfúrico apropiado incluye, pero no se limita a, anhídrido tiodiglicólico. Con fines descriptivos únicamente, se ilustra a continuación la estructura química de un anhídrido de ácido sulfúrico. Sin embargo, para los fines de la presente invención, el anhídrido de ácido sulfúrico no se limita a la siguiente estructura química.

10



Anhídrido de ácido sulfúrico

En esta estructura química, R puede incluir de uno a siete átomos de carbono.

Con referencia nuevamente al método, el método incluye el paso de proporcionar un poliol portador. El poliol portador puede ser cualquiera conocido en el arte y preferentemente seleccionado del grupo de los polioles poliéter, polioles poliéster, polioles policarbonato y las combinaciones de éstos. El poliol portador preferentemente funciona como un "solvente" para el monómero polimerizable de manera tal que el monómero polimerizable puede reaccionar y polimerizarse. El poliol portador también funciona preferentemente como portador del iniciador de radical libre. Preferentemente, el poliol portador se proporciona en una cantidad de 20 a 75 y más preferentemente de 45 a 60, partes del peso por 100 partes del peso del poliol de injerto. Los polioles portadores particularmente apropiados están comercialmente disponibles a través de BASF Corporation de Wyandotte, MI con el nombre comercial Pluraco®.

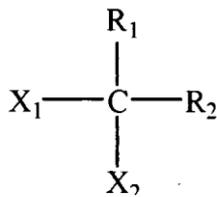
15

20

El método también incluye el paso de proporcionar un iniciador de radical libre que incluye radicales libres. El iniciador de radical libre puede ser cualquiera conocido en el arte. En una realización, el iniciador de radical libre se selecciona del grupo de peróxidos, peroxi ésteres, trióxidos, tetróxidos, azo derivados, polifenil hidrocarburos, hidrazinas, alcoxiámidas, nitratos, nitritos, disulfuros, polisulfuros, organometálicos y las combinaciones de los mismos.

25

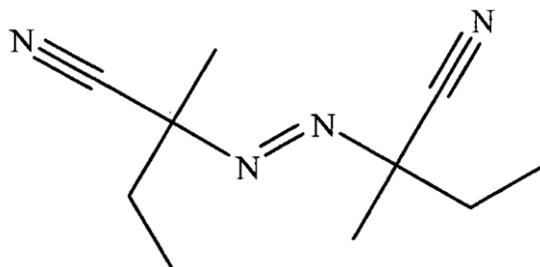
En otra realización, el iniciador de radical libre incluye el peróxido. El peróxido puede incluir la fórmula general -OO-. El peróxido puede alternativamente incluir la fórmula general:



en donde cada R_1 y R_2 comprenden uno de los grupos alquilo, un grupo oxígeno-alquilo y un grupo oxígeno-oxígeno alquilo, X_1 comprende uno de los grupos éster, un oxígeno y un grupo alquilo, y X_2 comprende un grupo metilo siempre que X_1 sea un grupo éster. Más preferentemente, el peróxido incluye monoperoxycarbonatos, peroxiquetales y las combinaciones de ambos.

30

Incluso en otra realización, el iniciador de radical libre tiene una funcionalidad diimida, es decir que el iniciador de radical libre es un iniciador de radical libre "azo". En esta realización, el iniciador de radical libre incluye preferentemente 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo) que lo comercializa Akzo Nobel con el nombre comercial de AMBN-gr. El iniciador de radical libre se proporciona preferentemente en una cantidad de 0,1 a 3 y más preferentemente de 0,3 a 1 parte por peso por 100 partes del peso del monómero polimerizable. Con fines descriptivos únicamente, se ilustra a continuación la estructura química de un anhídrido de 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo).

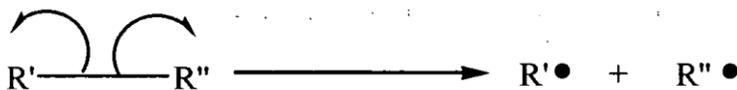


2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo)

El método puede incluir además el paso de proporcionar un poliol macrómero diferente al poliol portador. El poliol macrómero puede ser cualquiera conocido en el arte y preferentemente se selecciona del grupo de los polioles poliéter, polioles poliéster, polioles policarbonato y las combinaciones de éstos. Los polioles macrómeros particularmente aptos, como los polioles portadores, también se encuentran comercialmente disponibles a través de BASF Corporation de Wyandotte, MI, con el nombre comercial de Pluracol®. El poliol macrómero se diferencia del poliol portador en que normalmente el poliol macrómero tiene un número más alto de peso molecular promedio que el poliol portador. Si el método incluye el paso de proporcionar el poliol macrómero, éste se proporciona preferentemente en una cantidad de 2 a 10, y más preferentemente entre 4 y 8 partes por peso por 100 partes por peso del monómero polimerizable.

El método también puede incluir el paso de proporcionar un poliol germen que es diferente del poliol portador y del poliol macrómero. El poliol germen es preferentemente un poliol de injerto que es diferente del poliol de injerto de la presente invención. Si es un poliol de injerto, el poliol germen puede tener cualquier contenido de sólidos. Preferentemente, el poliol germen tiene un contenido de sólidos de entre 30 y 55 y más preferentemente entre 40 y 50 por ciento. Los polioles germen particularmente apropiados, como los polioles portadores y los polioles macrómeros, también se encuentran comercialmente disponibles en BASF Corporation de Wyandotte, MI, con el nombre comercial de Pluracol®. Si el método incluye el paso de proporcionar el poliol germen, éste se proporciona preferentemente en una cantidad de 5 a 90, y más preferentemente de 10 a 40 partes por peso por 100 partes por peso del monómero polimerizable. Cabe destacarse que, en una realización, según cuándo y si el poliol portador y el poliol macrómero son proporcionados, el poliol portador y el poliol macrómero pueden ser funcionalmente equivalentes.

El método también incluye el paso de combinar el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre que incluye los radicales libres. Sin intenciones de quedar limitados por una teoría en particular, se cree que el iniciador de radical libre se descompone para formar al menos un radical libre, como se muestra genéricamente a continuación.



El monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre pueden combinarse en cualquier orden, a cualquier temperatura y a cualquier presión. En una realización, el paso de combinar se define como combinar el poliol portador y el iniciador de radical libre antes de combinar el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre. En otra realización, el paso de combinar se define como combinar el monómero polimerizable y el agente de transferencia de cadena antes de combinar el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre. Preferentemente, cada uno de los monómeros polimerizables, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre se combinan en un recipiente de reacción. Dicho recipiente de reacción puede ser de cualquier tamaño y puede ser cualquiera conocida en el arte que sea apropiada para ser utilizada.

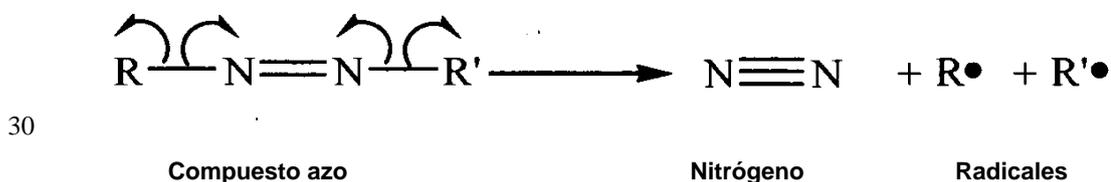
Preferentemente, el paso de combinar el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre se define como combinar a una temperatura de 80°C a 150°C, más preferentemente de 115°C a 145°C, y más preferentemente de 120°C a 130°C. Además, el paso de combinar también se define preferentemente como combinar a una presión de menos de 20psi, y más preferentemente a la presión

atmosférica. El monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre también se combinan durante cualquier cantidad de tiempo.

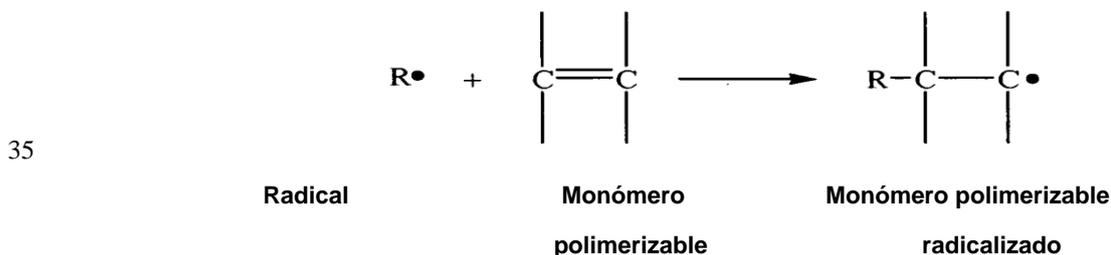
5 Como se introdujo en principio con anterioridad, si el método incluye el paso de proporcionar el poliol germen y/o el poliol macrómero, el método también puede incluir los pasos de combinar el poliol germen y/o el poliol macrómero, el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre. En ese caso, poliol germen y/o el poliol macrómero, el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre pueden combinarse en cualquier orden, a cualquier temperatura, a cualquier presión y durante cualquier cantidad de tiempo.

10 En una realización, una "carga reactor" se forma e incluye una primera cantidad del poliol macrómero y una primera cantidad del poliol portador combinada con el poliol germen a una temperatura de 125°C, a presión atmosférica, en un reactor. En esta realización, también se forma una "carga monomérica" e incluye el monómero polimerizable y el agente de transferencia de cadena combinados en un recipiente auxiliar y agregados a temperatura ambiente, durante un tiempo de 180 minutos a un reactor con la "carga reactor" a una temperatura de 125°C. Además, en esta realización, se forma una "carga de iniciador" que incluye una segunda cantidad del poliol portador combinado con el iniciador de radical libre en un segundo recipiente auxiliar y agregada a presión atmosférica y durante un tiempo de 198 minutos a un reactor con la "carga reactor" a una temperatura de 125°C. En esta realización, la "carga reactor", la "carga monomérica" y la "carga de iniciador" pueden formarse en cualquier orden y después de la formación, la "carga monomérica" y la "carga de iniciador" se añaden preferentemente al reactor con la "carga reactor". Sin embargo, la "carga reactor", la "carga monomérica" y la "carga de iniciador" pueden agregarse juntas y combinarse en cualquier orden. Finalmente, en esta realización, se introduce una cantidad adicional de poliol macrómero en el reactor, preferentemente en un "flujo de macrómero", a una temperatura de 125°C, a presión atmosférica y durante un tiempo de 5 a 100 minutos.

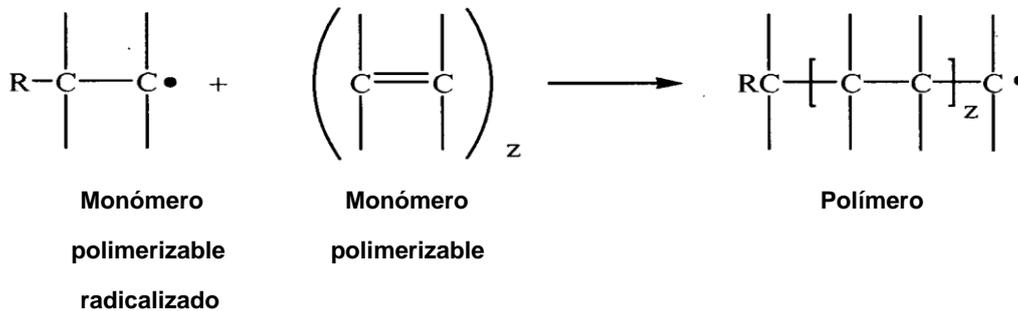
25 Con referencia nuevamente al método, después de combinar el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre, el método también incluye el paso de reaccionar el monómero polimerizable y los radicales libres para polimerizar el monómero polimerizable y formar el poliol de injerto. Sin la intención de limitarse a una teoría en particular, se cree que el iniciador de radical libre se descompone para formar al menos un radical, como se introdujo con anterioridad. Específicamente, si el iniciador de radical libre incluye la funcionalidad diimida, es decir, es un compuesto azo, se cree que la funcionalidad diimida se descompone para formar nitrógeno molecular (N₂) y dos radicales, como se muestra a continuación.



También se cree que al menos uno de los radicales libres reacciona con el monómero polimerizable, radicalizando así el monómero polimerizable y rompiendo un enlace doble carbono-carbono en el monómero polimerizable para formar un monómero polimerizable radicalizado, como se muestra a continuación.



40 Se cree que el monómero polimerizable radicalizado reacciona con un segundo y/o subsiguiente monómero polimerizable para formar un polímero, mediante propagación, como se muestra a continuación, en donde z puede ser un entero.

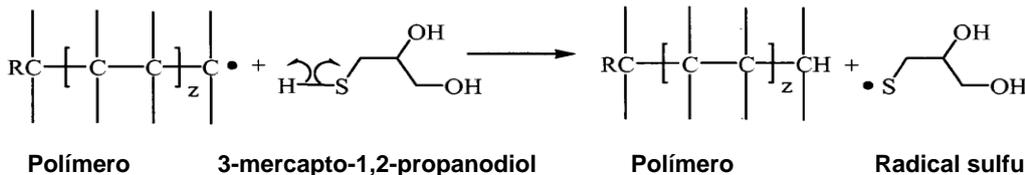


5

Sin embargo, el polímero puede tener cualquier peso molecular promedio, y puede tener un peso molecular promedio de más de dos millones de Daltons, según lo determine un experto en el arte según la aplicación deseada.

10

Durante la propagación, se cree que el agente de transferencia de cadena interactúa con el polímero terminado radical, por lo cual se evita que se polimericen monómeros polimerizables adicionales y se controla el peso molecular y el tamaño del polímero. Específicamente, si el agente de transferencia de cadena incluye 3-mercapto-1,2-propanodiol, se cree que un enlace de sulfuro-hidrógeno de 3-mercapto-1,2-propanodiol se separa por homólisis transfiriendo de este modo el radical del polímero, en donde z puede ser cualquier entero, al átomo de sulfuro, como se muestra a continuación, para formar un radical sulfuro.



15

Si el agente de transferencia de cadena incluye 3-mercapto-1,2-propanodiol y se forma el radical sulfuro, el radical sulfuro puede descomponerse o reaccionar con un segundo radical sulfuro para formar 3,3'-disulfanodiidipropano-1,2-diol, como se muestra a continuación.



20

Con referencia nuevamente al método, el método incluye preferentemente el paso de separar el monómero polimerizable del poliol de injerto, conocido en el arte como "división". Preferentemente, el paso de separación se define como el paso de aplicar un vacío para separar el monómero polimerizable del poliol de injerto. Sin embargo, el paso de la separación puede lograrse mediante cualquier método apropiado conocido en el arte.

25

Con referencia al tiempo de ciclo, el tiempo de ciclo es un tiempo de producción medido desde el inicio de una reacción para formar un primer lote del poliol de injerto a un tiempo cuando la reacción puede comenzarse nuevamente para formar un segundo lote del poliol de injerto. Como conocen los expertos en el arte, el tiempo de ciclo también puede definirse como un tiempo total durante el cual se utiliza maquinaria industrial para hacer el poliol de injerto. En la presente invención, si el método incluye el paso de separar el monómero polimerizable del poliol de injerto, este paso se incluye preferentemente en el tiempo de ciclo. Específicamente, la utilización del agente de transferencia de cadena de la presente invención minimiza el tiempo de división y por lo tanto también minimiza el tiempo de ciclo.

30

La presente invención también proporciona el artículo de poliuretano (14) formado a partir del método de la presente invención, como se introdujo con anterioridad. El artículo de poliuretano (14) incluye un producto de reacción de un componente isocianato y el poliol de injerto de la presente invención. También se contempla que el artículo de poliuretano (14) puede incluir el producto de reacción del componente isocianato, el poliol de injerto de la presente invención y un poliol adicional, tal como un polieterol. Ejemplos no limitativos de polioles adicionales apropiados incluyen Pluracol® TP740 y Pluracol® GP730, ambos disponibles comercialmente a través de BASF Corporation de Wyandotte, MI. Sin embargo, se contempla que puede utilizarse cualquier poliol conocido en el arte como el poliol adicional.

35

El componente isocianato puede incluir cualquier isocianato conocido en el arte incluyendo, pero sin limitarse a isocianatos, poliisocianatos, biurets de isocianatos y poliisocianatos, isocianuratos de isocianatos y poliisocianatos, y

40

combinaciones de éstos. En una realización de la presente invención, n es un número preferentemente entre 2 y 5, más preferentemente entre 2 y 4, y más preferentemente entre 3 y 4. Debe entenderse que n puede ser un entero o puede tener valores intermedios de 2 a 5. El componente isocianato puede incluir un isocianato seleccionado del grupo de isocianatos aromáticos, isocianatos alifáticos y combinaciones de éstos. En una realización, el componente isocianato incluye un isocianato alifático. Si el componente isocianato incluye un isocianato alifático, el componente isocianato también puede incluir un isocianato alifático polivalente modificado, es decir, un producto que se obtiene a través de reacciones químicas de diisocianatos alifáticos y/o poliisocianatos alifáticos. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, ureas, biurets, alofanatos, carbodiimidas, uretoniminas, isocianuratos, grupos uretanos, dímeros, trímeros y sus combinaciones. El componente isocianato también puede incluir, pero sin limitarse a, diisocianatos modificados empleados de manera individual o en reacción productos con polioxiálquilenoglicoles, dietileno glicoles, dipropileno glicoles, polioxiétileno glicoles, polioxiopropileno glicoles, polioxiopropileno-polióxetileno glicoles, poliesteroles, policaprolactonas y combinaciones de éstos.

De manera alternativa, el componente isocianato puede incluir un isocianato aromático. Si el componente isocianato incluye un isocianato aromático, el isocianato aromático puede corresponder a la fórmula $R'(NCO)_z$, donde R' es un radical orgánico polivalente que es aromático y z es un entero que corresponde a la valencia de R'. Preferentemente, z es al menos dos. Si el componente isocianato incluye un isocianato aromático, el isocianato aromático puede incluir, pero sin limitarse a, el diisocianato tetrametilxilileno (TMXDI), 1,4-diisocianatobenceno, 1,3-diisocianato-*o*-xileno, 1,3-diisocianato-*p*-xileno, 1,3-diisocianato-*m*-xileno, 2,4-diisocianato-1-clorobenceno, 2,4-diisocianato-1-nitrobenceno, 2,5-diisocianato-1-nitrobenceno, *m*-fenileno diisocianato, *p*-fenileno diisocianato, 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato, mezclas de 2,4- y 2,6- tolueno diisocianato, 1,5-naftaleno diisocianato, 1-metoxi-2,4-fenileno diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano diisocianato, 3,3'-dimetilfenilmetano-4,4'-diisocianato, triisocianatos tales como 4,4', 4''-trifenilmetano triisocianato polimetileno polifenileno poliisocianato y 2,4,6-tolueno triisocianato, tetraisocianatos tales como 4,4'-dimetil-2,2'-5,5'-difenilmetano tetraisocianato, tolueno diisocianato, 2,2'-difenilmetano diisocianato, 2,4'-difenilmetano diisocianato, 4,4'-difenilmetano diisocianato, polimetileno polifenileno poliisocianato, mezclas isoméricas correspondientes de éstos y combinaciones de éstos. De manera alternativa, el isocianato aromático puede incluir un producto triisocianato de *m*-TMXDI y 1,1,1-trimetilolpropano, un producto de reacción de tolueno diisocianato y 1,1,1-trimetilolpropano, y combinaciones de éstos.

El componente isocianato puede tener cualquier % de contenido NCO y cualquier viscosidad. El componente isocianato también puede reaccionar con el polioli de injerto en cualquier cantidad, según lo determine un experto en el arte. Preferentemente, la composición de isocianato y resina reaccionada en un índice de isocianato de 90 a 115, más preferentemente de 95 a 105, y más preferentemente de 98 a 102.

El polioli de injerto y/o componente isocianato también pueden incluir un aditivo seleccionado del grupo de extensores de cadena, agentes anti-espumantes, aditivos de procesamiento, plastificantes, terminadores de cadena, agentes tensioactivos, promotores de adhesión, agentes ignífugos, antioxidantes, limpiadores de agua, silicas ahumadas, tintes, estabilizadores de luz ultravioleta, rellenos, agentes tixotrópicos, siliconas, aminas, metales de transición, catalizadores, agentes de soplado, surfactantes, agentes reticulantes, diluyentes inertes, extensores de cadena, agentes ignífugos y combinaciones de éstos. El aditivo también puede incluirse en cualquier cantidad según lo desee un experto en el arte.

En una realización, el polioli de injerto incluye un aditivo de silicona, dos aditivos de amina, un agente ignífugo y un aditivo de estaño. En esta realización, el aditivo de silicona se encuentra disponible de GE Silicones de Wilton, CT bajo el nombre comercial Niax® L-620. Además, los dos catalizadores de amina se encuentran disponibles de Air Products and Chemicals, Inc., de Allentown, PA, y GE Silicones de Wilton, CT, bajo los nombres comerciales DABCO® 33LV y Niax®A-1, respectivamente. El agente ignífugo se encuentra disponible comercialmente de Albemarle Corporation de Baton Rouge, LA, bajo el nombre comercial AB 195. El aditivo de estaño se encuentra disponible comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA, bajo el nombre comercial T-10.

En otra realización, el polioli de injerto incluye un aditivo de silicona, un aditivo de amina, un agente ignífugo y un aditivo de estaño. En esta realización, el silicona se encuentra disponible de Goldschmidt AG, una división de Degussa Corporation de Parsippany, NJ, bajo el nombre comercial Silicon Tegostab® BF2370. Además, el catalizador de amina es DABCO® 33LV. Además, el agente ignífugo se encuentra disponible de Albemarle Corporation de Baton Rouge, LA, bajo el nombre comercial AB100. Y el aditivo de estaño es T-10.

El artículo de poliuretano (14) es preferentemente una espuma flexible. Si es una espuma flexible, el artículo de poliuretano (14) puede utilizarse en una variedad de industrias, incluyendo, pero sin limitarse a, suministros para construcción y la industria automotriz. También se contempla que el artículo de poliuretano (14) puede ser una espuma rígida.

El artículo de poliuretano (14) también tiene una superficie (16), como se indicó con anterioridad. En una realización, la superficie (16) del artículo de poliuretano (14) no es rugosa, ni desapareja, no está separada ni degradada, como se muestra en la figura 3. Se cree que la superficie (16) resiste convertirse rugosa y desapareja, y resiste la separación y degradación debido al agente de transferencia de cadena de la presente invención.

Ejemplos

Un poliol de injerto, Poliol de injerto 1, se forma según el método de la presente invención. Un poliol de injerto comparativo, Poliol de injerto comparativo 1 también se forma pero no se forma utilizando el agente de transferencia de cadena de la presente invención.

5 Específicamente, para formar el Poliol de injerto 1, se forma una “carga monomérica” que incluye aproximadamente 275 gramos de acrilonitrilo y aproximadamente 550 gramos de estireno, que sirven como dos monómeros polimerizables, y aproximadamente 8 gramos de 3-mercapto-1,2-propanodiol, como un agente de transferencia de cadena, combinado en un primer depósito auxiliar, como se indica en la Tabla 1 a continuación. Además, también se forma un “iniciador de carga” que incluye aproximadamente 490 gramos de un poliol portador y aproximadamente 4 gramos de un iniciador de radical libre combinados y agregados a un segundo depósito auxiliar, como se indica en la Tabla 1. Además, se forma una “carga reactor” que incluye aproximadamente 62 gramos de un poliol macrómero, aproximadamente 460 gramos del poliol portador, y aproximadamente 154 gramos de un poliol germen, agregados a un reactor, calentados a 125°C, y agitado a una velocidad de 300 rpm, como se indica también en la Tabla 1. Después de la formación de la “carga reactor”, la “carga monomérica” y el “iniciador de carga” se agregan a la “carga reactor” en el reactor, se calienta a 125°C, y se agita a una velocidad de 300 rpm para comenzar a formar el Poliol de injerto 1. Después de 1 hora y 40 minutos, la velocidad de agitación se incrementa a 500 rpm para terminar de formar el poliol de injerto 1. Después de que se forma el Poliol de injerto 1, el Poliol de injerto 1 se separa al vacío durante 30 minutos para separar una cantidad residual del acrilonitrilo y el estireno del Poliol de injerto 1.

20 Para formar el Poliol de injerto 1 comparativo, se utilizan la “carga monomérica”, el “iniciador de carga”, la “carga reactor”, y el “flujo de macrómero” en las mismas cantidades y de la misma forma en que se utilizó cada uno para formar el Poliol de injerto 1, como se indicó con anterioridad. Sin embargo, para formar el Poliol de injerto comparativo 1, se reemplaza el 3-mercapto-1,2-propanodiol como el agente de transferencia de cadena en la “carga monomérica” utilizada para formar Poliol 1, por 1-dodecanotiol, como se indica en la Tabla 1. Además, también se separa al vacío el Poliol de injerto comparativo 1 durante 30 minutos para separar cantidades residuales del acrilonitrilo y el estireno del Poliol de injerto 1 comparativo. En la tabla 1, se muestran todos los componentes en gramos a menos que se indique lo contrario.

TABLA 1

		Poliol de injerto 1	Poliol de injerto 1 comparativo
Carga monomérica			
	Estireno	550	550
	Acrilonitrilo	275	275
	3-mercapto-1,2-propanodiol	8,25	0
	1-dodecanotiol	0	12,4
Carga de iniciador			
	Poliol portador	491	489
	Iniciador de radical libre	3,95	3,95
Carga reactor			
	Poliol portador	460	458
	Poliol macrómero	62	62
	Poliol germen	154	154

30 El estireno y acrilonitrilo se encuentran disponibles comercialmente a través de Sigma Aldrich Corporation de St. Louis, MO.

El 3-mercapto-1,2-propanodiol se encuentra disponible comercialmente a través de Sigma Aldrich Corporation de St. Louis, MO, con el nombre comercial 1-tioglicerol.

El 1-dodecanotiol se encuentra disponible comercialmente a través de Sigma Aldrich Corporation de St. Louis, MO.

El polioli portador, comercialmente disponible a través de BASF Corporation de Wyandotee, MI, es un óxido de propileno iniciado con glicerina, aducto de óxido de etileno y tiene un número hidroxil de 56 y un peso molecular promedio de aproximadamente 2000g/mol.

El iniciador de radical libre está disponible comercialmente de Akzo Nobel de Amhem, Holanda, con el nombre comercial de AMBN-g e incluye 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo).

El polioli macrómero, comercialmente disponible a través de BASF Corporation de Wyandotee, MI, se deriva de un óxido de propileno iniciado con sorbitol, aducto de óxido de etileno y tiene un número hidroxil de 18 y un peso molecular promedio de aproximadamente 6000g/mol.

El polioli germen, comercialmente disponible a través de BASF Corporation de Wyandotee, MI, es una dispersión de acrilonitrilo/estireno con un peso de 43,5% en Polioli portador que tiene una viscosidad de 4500 centipoise a 25°C.

Después de la formación, el Polioli de injerto 1 y el Polioli de injerto 1 se utilizan para formar artículos de poliuretano. Específicamente, el Polioli de injerto 1 se utiliza para formar Artículos 1. El Polioli de injerto 1 comparativo se utiliza para formar el Artículo comparativo 1.

Para formar el Artículo 1, se combinan 247,5g de Polioli de injerto 1 con 52,5g de Polieterol 1, 179g del isocianato, y la serie de aditivos, como se establece a continuación en la Tabla 2. El Polioli de injerto 1, Polieterol 1, Isocianato y los aditivos se mezclan a 1500 rpm y se vierten en un recipiente para formar el Artículo 1. Después del curado, el Artículo 1 se evalúa de manera visual para percibir si hay separación/degradación.

Para formar el Artículo 1 comparativo, se combinan 247,5 gramos del Polioli de injerto 1 comparativo con 52,5 gramos de Polieterol 1, 179 gramos de isocianato, y la serie de aditivos, como se establece a continuación en la Tabla 2. El Polioli de injerto 1 comparativo, Polieterol 1, Isocianato y los aditivos también se mezclan a 1500 rpm y se vierten en un recipiente para formar el Artículo 1 comparativo. Después del curado, el Artículo 1 comparativo se evalúa de manera visual para percibir si hay separación/degradación.

TABLA 2

	Artículo 1	Artículo 1 comparativo
Polioli de injerto 1	247,5	0
Polioli de injerto 1 comparativo	0	247,5
Polieterol 1	52,5	52,5
Aditivo de silicona	2,4	2,4
Aditivo de amina 1	0,3	0,3
Agua	15,45	15,45
Agente ignífugo	45	45
Aditivo de estaño 1	1,08	1,08
Isocianato	179	179
Índice de isocianato	121	121
Evaluación visual (separación/degradación)	No	Sí

El polieterol se encuentra disponible comercialmente a través de BASF Corporation de Wyandotte, MI, con el nombre comercial Pluracol® GP 730 e incluye un número hidroxil de 229,5mg KOH/g y una funcionalidad nominal de 2,99.

El aditivo de silicona 1 se encuentra disponible comercialmente a través de Goldschmidt AG, una división de Degussa Corporation de Parsippany, NJ, con el nombre comercial Silicon Tegostab® BF2370.

El aditivo de amina 1 se encuentra disponible comercialmente a través de Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA, con el nombre comercial de DABCO® 33LV.

El agente ignífugo se encuentra disponible comercialmente a través de Albemarle Corporation de Baton Rouge, LA, con el nombre comercial de AB100.

5 El aditivo de estaño 1 se encuentra disponible comercialmente a través de Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA, con el nombre comercial de T-10.

El isocianato es tolueno diisocianato y se encuentra disponible comercialmente a través de BASF Corporation de Wyandotte, MI, con el nombre comercial Lupranate® T-80.

10 El índice de isocianato para la presente invención se define como 100 veces la relación entre el número de grupos de isocianato (NCO) en el isocianato y el número de grupos de hidroxil (OH) en el Polioli de injerto 1, el Polioli de injerto 1 comparativo y/o el Polieterol 1, según qué Polioles de injerto/Polieteroles se utilizan, como se conoce en el arte.

15 Los Artículos 1 no exhiben separación/degradación según se determina a través de evaluación visual. El Artículo 1 comparativo no exhibe separación/degradación según se determina a través de evaluación visual. Específicamente, la separación/degradación, a los fines de la presente invención, incluye rompimiento, separación en partes, y/o división en largo, de una superficie del Artículo 1 comparativo. Dado que los Artículos 1 no exhiben separación/degradación, son adecuados para la utilización en aplicaciones comerciales en suministros para la construcción y la industria automotriz, mientras que los Artículos comparativos 1 no son adecuados.

La invención se ha descrito a modo ilustrativo, y debe entenderse que la terminología que se ha utilizado tiene la intención de estar dentro de la naturaleza de las palabras utilizadas para la descripción y no es limitativa.

REIVINDICACIONES

1. Método para formar un poliol de injerto, dicho método comprende los pasos de:

a) proporcionar un monómero polimerizable;

b) proporcionar un agente de transferencia de cadena que comprende:

5 1) de tres a nueve átomos de carbono,

2) al menos una parte de tiol, y

3) al menos una parte hidrofílica seleccionada del grupo de una parte de hidroxilo, una parte de amina y una parte de carboxilo

c) proporcionar un poliol portador;

10 d) proporcionar un iniciador de radical libre que comprende radicales libres;

e) combinar el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre que comprende los radicales libres;

f) reaccionar el monómero polimerizable y los radicales libres para polimerizar el monómero polimerizable y formar el poliol de injerto.

15 2. Método según la reivindicación 1 en donde el agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo de los ácidos mercaptocarboxílicos, hidroximercaptanos, aminomercaptanos, sulfuros de carbonilo, anhídridos de ácido sulfúrico, sales de los mismos y combinaciones de los mismos.

3. Método según la reivindicación 2 en donde el agente de transferencia de cadena es 3-mercapto-1,2-propanodiol.

20 4. Método según la reivindicación 1 en donde el monómero polimerizable se selecciona del grupo de estirenos, esterres de los ácidos acrílicos y metacrílicos, nitrilos y aminas etílicamente insaturados y sus combinaciones.

5. Método según la reivindicación 1 en donde el poliol portador se selecciona del grupo de los polioles poliéter, polioles poliéster, polioles policarbonato y las combinaciones de éstos.

6. Método según la reivindicación 1 en donde el iniciador de radical libre tiene funcionalidad azo.

25 7. Método según la reivindicación 1 en donde el poliol portador se proporciona en una cantidad de 20 a 70 partes por peso por 100 partes por peso del poliol de injerto, el monómero polimerizable se proporciona en una cantidad de 30 a 65 partes por peso por 100 partes por peso del poliol de injerto y el iniciador de radical libre se proporciona en una cantidad de 0,2 a 1 parte por peso por 100 partes por peso del monómero polimerizable.

8. Método según la reivindicación 1 en donde el agente de transferencia de cadena se proporciona en una cantidad de 0,4 a 2 partes por peso por 100 partes por peso del monómero polimerizable.

30 9. Método según la reivindicación 1 en donde el paso de combinar el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre se define como combinarlos a una temperatura de 115°C a 150°C.

35 10. Método según la reivindicación 1 en donde el paso de combinar también se define como combinar el poliol portador y el iniciador de radical libre antes de combinar el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre.

11. Método según la reivindicación 1 en donde el paso de combinar también se define como combinar el monómero polimerizable y el agente de transferencia de cadena antes de combinar el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre.

40 12. Método según la reivindicación 1 que además comprende el paso de proporcionar un poliol macrómero diferente del poliol portador.

13. Método según la reivindicación 1 que además comprende el paso de proporcionar un poliol germen diferente del poliol portador.

14. Método según la reivindicación 1 que además comprende el paso de separar el monómero polimerizable del poliol de injerto.

45 15. Método según la reivindicación 1 en donde el agente de transferencia de cadena es 3-mercapto-1,2-propanodiol, el monómero polimerizable comprende estireno y acrilonitrilo, el poliol portador comprende un poliol polieter y el iniciador de radical libre tiene funcionalidad azo.

16. Método según la reivindicación 15 en donde el método también comprende los pasos de proporcionar un poliol macrómero y un poliol germen, en donde el poliol macrómero es diferente del poliol portador y el poliol germen, y el poliol germen es diferente del poliol macrómero y el poliol portador.

5 **17.** Un artículo de poliuretano que comprende el producto de reacción de un componente isocianato y el poliol de injerto formado a partir del método que comprende los pasos de:

a) proporcionar un monómero polimerizable;

b) proporcionar un agente de transferencia de cadena que comprende;

1) de tres a nueve átomos de carbono,

2) al menos una parte de tiol, y

10 3) al menos una parte hidrofílica seleccionada del grupo de una parte de hidroxilo, una parte de amina y una parte de carboxilo;

c) proporcionar un poliol portador;

d) proporcionar un iniciador de radical libre que comprende radicales libres;

15 e) combinar el monómero polimerizable, el agente de transferencia de cadena, el poliol portador y el iniciador de radical libre que comprende los radicales libres;

f) reaccionar dicho monómero polimerizable y dichos radicales libres para polimerizar el monómero polimerizable y formar el poliol de injerto.

20 **18.** Un artículo de poliuretano según la reivindicación 17 en donde dicho monómero polimerizable se proporciona en una cantidad de 30 a 65 partes por peso por 100 partes por peso de dicho poliol de injerto, dicho agente de transferencia de cadena se proporciona en una cantidad de 0,4 a 2 partes por peso por 100 partes por peso de dicho monómero polimerizable, dicho poliol portador se proporciona en una cantidad de 20 a 70 partes por peso por 100 partes por peso de dicho poliol de injerto, y dicho iniciador de radical libre se proporciona en una cantidad de 0,2 a 1 parte por peso por 100 partes por peso del monómero polimerizable.

25 **19.** Un artículo de poliuretano según la reivindicación 17 en donde dicho artículo de poliuretano comprende un espuma.

20. Un artículo de poliuretano según la reivindicación 17 en donde el paso de reaccionar dicho componente isocianato y dicho poliol de injerto se define también como reaccionar dicho componente isocianato y dicho poliol de injerto en un índice de isocianato de 95 a 130.

21. Un poliol de injerto formado a partir de un método que comprende los pasos de:

30 a) proporcionar un monómero polimerizable;

b) proporcionar un agente de transferencia de cadena que comprende;

1) de tres a nueve átomos de carbono,

2) al menos una parte de tiol, y

35 3) al menos una parte hidrofílica seleccionada del grupo de una parte de hidroxilo, una parte de amina y una parte de carboxilo;

c) proporcionar un poliol portador;

d) proporcionar un iniciador de radical libre que comprende radicales libres;

e) combinar dicho monómero polimerizable, dicho agente de transferencia de cadena, dicho poliol portador y dicho iniciador de radical libre que comprende los radicales libres; y

40 f) reaccionar dicho monómero polimerizable y dichos radicales libres para polimerizar el monómero polimerizable y formar dicho poliol de injerto.

22. Un poliol de injerto según la reivindicación 21 en donde dicho agente de transferencia de cadena es 3-mercapto-1,2-propanodiol, dicho monómero polimerizable comprende estireno y acrilonitrilo, dicho poliol portador comprende un poliol polieter y dicho iniciador de radical libre comprende una diimida.

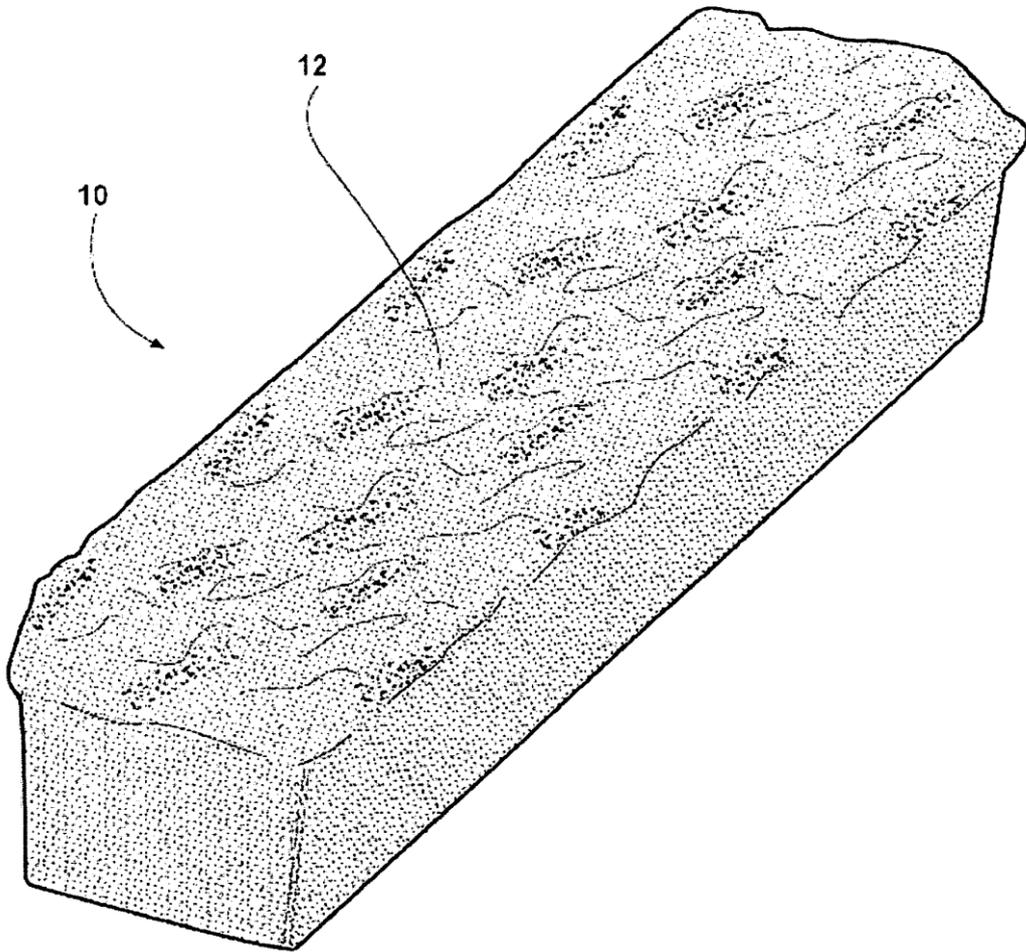


FIG - 1

ARTE PREVIO

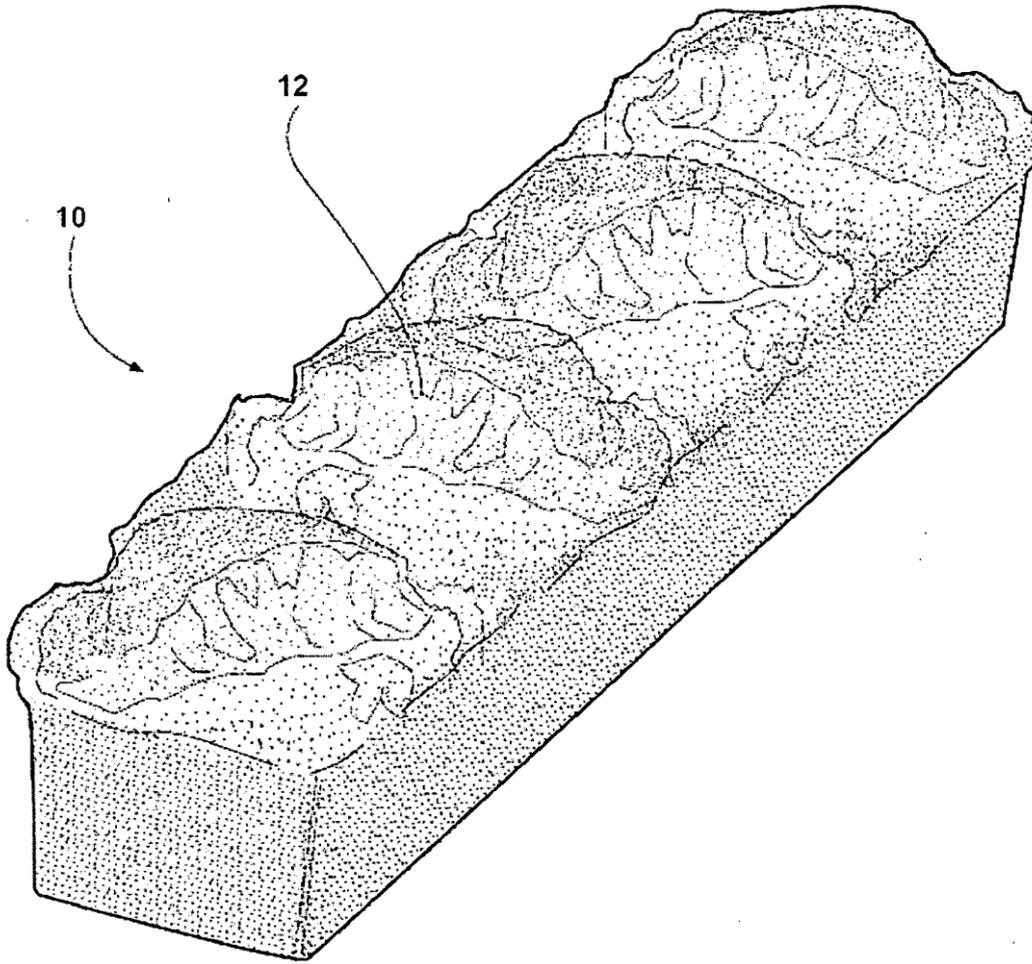


FIG - 2

ARTE PREVIO

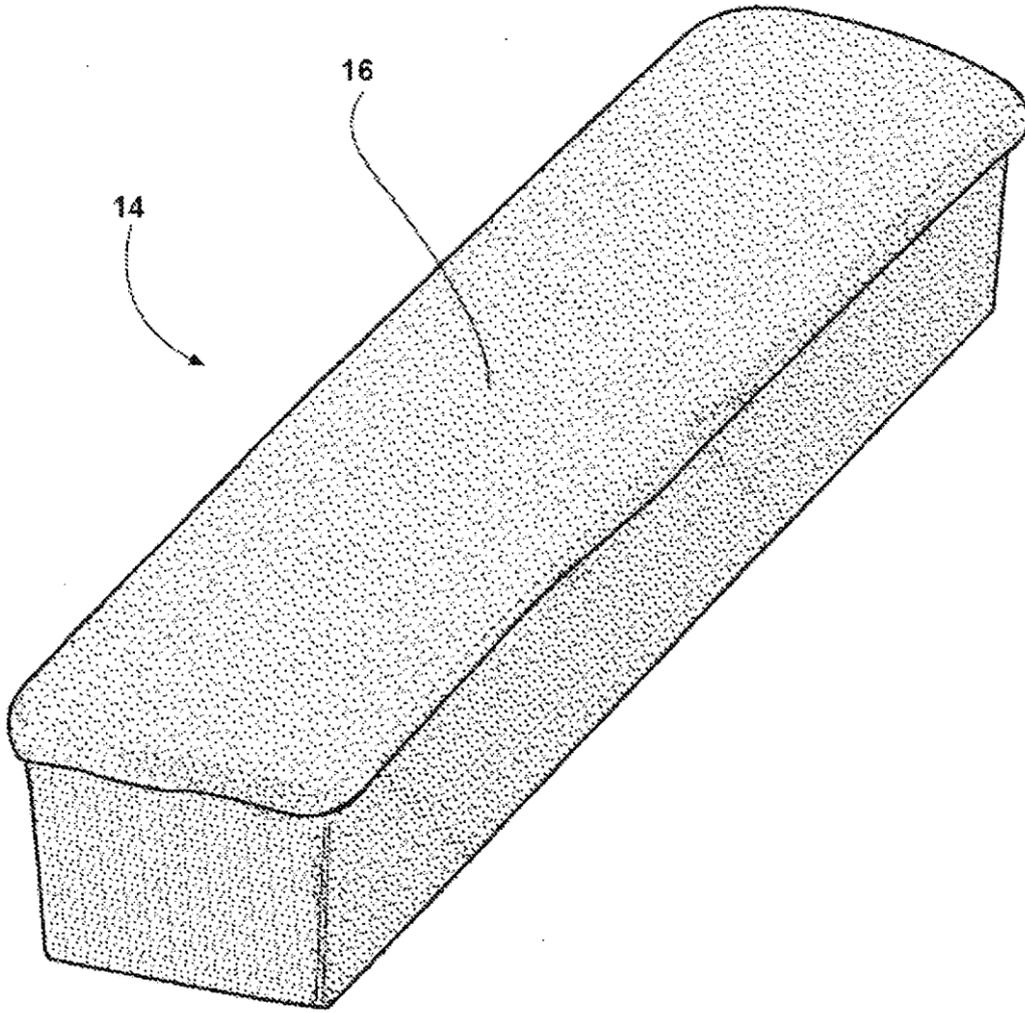


FIG - 3