



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 484**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/63** (2006.01)

**C08G 18/50** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 65/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02794918 .9**

96 Fecha de presentación : **15.08.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1419190**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54

Título: **Procedimiento para fabricar productos de poliuretano usando polioles polímeros en los que el poliol vehículo es un poliol basado en amina terciaria.**

30

Prioridad: **15.08.2001 US 312575 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.06.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.06.2011**

73

Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES L.L.C.**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, Michigan 48674, US**

72

Inventor/es: **Van der Wal, Hanno, R.;**  
**Casati, François M.;**  
**Herrington, Ronald, M. y**  
**Woods, Thomas, J.**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 360 484 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

Procedimiento para fabricar productos de poliuretano usando polioles polímeros en los que el poliol vehículo es un poliol basado en amina terciaria

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar polioles copolímeros usando polioles vehículo basados en amina terciaria y a productos de poliuretano basados en los mismos.

Los productos de poliuretano se preparan mediante la polimerización de poliéter y/o poliéster polioles con isocianatos. Una clase especial de polioles son los polioles copolímeros elaborados a partir de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados (de forma típica estireno y/o acrilonitrilo), PHD (poliurea o dispersión poli-Harnstoff), PIPA (poliadición de poliisocianato), poliepóxidos o poliisocianurato, que se dispersan en polioles vehículo convencionales. Los vehículos pueden ser tanto polioles de alimentación, es decir, polioles que se añaden al reactor antes y/o durante la polimerización de las partículas sólidas, como polioles diluyentes que se añaden al poliol de alimentación después de esta polimerización. Los sistemas de poliuretano contienen generalmente componentes adicionales tales como agentes de reticulación, extendedores de la cadena, tensioactivos, reguladores de celda, estabilizadores, antioxidantes, aditivos retardadores de la llama, cargas y típicamente catalizadores tales como aminas terciarias y sales organometálicas. Las espumas recién preparadas que usan catalizadores de amina típicos, en particular en aplicaciones de espuma flexible, semirrígida y rígida, presentan con frecuencia un olor típico de las aminas. Los catalizadores de amina terciaria presentes en espumas de poliuretano también se han relacionado con el manchado de películas de vinilo y la degradación de láminas de policarbonato. Estos problemas de manchado del PVC y descomposición de policarbonato son especialmente predominantes en entornos en los que existen temperaturas elevadas durante períodos prolongados de tiempo, tal como en el interior de automóviles, que favorecen la emisión de vapores de amina.

Para solventar las deficiencias de los catalizadores de amina terciaria, en el documento PCT WO 94/02525 se describe la prepolimerización de catalizadores de amina reactivos con un poliisocianato y un poliol. Estos polioles de amina modificados con isocianato presentan actividad catalítica comparable o mejorada al compararlos con los catalizadores de amina correspondientes no modificados (sin reaccionar) solo cuando se mezclan con el poliol. No obstante, este procedimiento tiene como resultado dificultades en la manipulación tal como la formación de gel y la baja estabilidad durante el almacenamiento.

La modificación de polioles por aminación parcial en los extremos terminales del polímero se divulga en la patente de Estados Unidos 3.838.076. Aunque esta modificación aporta una reactividad adicional al poliol, tales polioles no permiten ajustar las condiciones de procesado puesto que estas funciones aminadas son rápidamente inmovilizadas en el polímero por reacción con el isocianato. Por ello, estos aportan un rápido inicio en las reacciones pero posteriormente pierden la mayor parte de su actividad catalítica y no proporcionan un curado final apropiado.

El uso de polioles iniciados con amina específicos en altas concentraciones se propone en el documento EP 539.819 y en baja concentración en la patente de Estados Unidos 5.672.636 que se aplican preferentemente a la producción de espumas de poliuretano semirrígidas y rígidas. El documento EP 84.141 divulga un procedimiento para la producción de poliéteres modificados con polímero fácilmente procesable de baja viscosidad, caracterizado porque la poliéter poliamina contiene grupos amino aromáticos terminales. Sin embargo, es bien conocido por los expertos en la técnica que los polioles de poliamina no tienen una buena actividad catalítica.

En el documento US 4.690.956 se divulgan dispersiones de polímeros de injerto en las que se usan aminas específicas como agentes de transferencia de cadena o moderadores de reacción para controlar el inicio y propagación de radicales libres de la reacción de polimerización de poliuretano. Otras aminas se describen como posibles iniciadores de polioles, véanse las patentes de Estados Unidos 3.652.639, 4.286.074 y 4.458.038. Sin embargo, con tales dispersiones se usan altos niveles de aminas migradoras que se escapan. Por ello, esta tecnología no proporciona una reducción de las emisiones de catalizadores de amina.

45 Además del uso de aminas terciarias como catalizador, en la producción de productos a base de poliuretano se usa un catalizador de estaño, tal como octoato estannoso o dilaurato de dibutil estaño (DBTDL). La adición de un catalizador de estaño proporciona la gelificación, es decir, la reacción poliol-isocianato. Estos catalizadores pueden ser perjudiciales para las propiedades de la espuma terminada.

50 Aunque el documento WO 00/73.364 divulga que tales catalizadores de estaño pueden no ser requeridos cuando se produce un poliol copolímero basado en PIPA, las condiciones de reacción especifican el calentamiento de las materias primas hasta una temperatura elevada, es decir, por encima de 60°C, que activa la reacción de polimerización con calor en lugar de con catalizador.

Por tanto, continúa existiendo la necesidad de reducir o eliminar los catalizadores de amina o de sales de estaño en la producción de productos de poliuretano.

55 Un objeto de la presente invención es producir productos de poliuretano con niveles reducidos de amina terciaria y/o catalizadores de sales de estaño. Con la eliminación o reducción de los catalizadores de amina y/o sales de estaño, se pueden evitar las desventajas asociadas con tales productos.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para fabricar productos de poliuretano con polioles y polioles copolímeros que contienen actividad autocatalítica tal que el procedimiento de fabricación industrial del producto de poliuretano no se vea afectado de forma adversa y pueda incluso mejorarse mediante la reducción o eliminación de catalizadores de amina y/o de sales de estaño, tal que se mantengan la flexibilidad para ajustar la reactividad del sistema que depende de los requerimientos deseados para el poliuretano producto y las condiciones de procesado.

Otro objeto de la presente invención es mejorar el procedimiento para fabricar polioles copolímeros mediante reducción o eliminación de subproductos tales como sales de estaño en el caso de agentes de transferencia de cadena de PIPA o amina en caso de SAN.

En otro aspecto, el procedimiento de la presente invención que usa el poliol autocatalítico reduce el nivel de catalizadores de amina al que los operarios estarían expuestos en la atmósfera de una planta de fabricación de productos de poliuretano.

La presente invención es un procedimiento para la producción de productos de poliuretano mediante reacción de una mezcla de

(a) al menos un poliisocianato orgánico con

(b) una composición de poliol que comprende

(b1) de 0 a 99 por ciento en peso de un compuesto de poliol que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un índice de hidroxilo de 20 a 800 y

(b2) de 100 a 1 por ciento en peso de al menos un compuesto de poliol que tiene una funcionalidad de 1 a 8 y un índice de hidroxilo de 15 a 200

en el que el porcentaje en peso se basa en la cantidad total de componente poliol (b), y (b2) es una composición de poliol copolímero que comprende sólidos (b2i) dispersados en un poliol (b2ii) vehículo, donde

(b2) contiene al menos 2 por ciento y hasta 60 por ciento de dispersión de sólidos (b2i) y al menos 2 por ciento del poliol (b2ii) vehículo es un poliol (b2iii) basado en amina terciaria;

(c) opcionalmente en presencia de un agente de expansión; y

d) opcionalmente aditivos o agentes auxiliares conocidos *per se* para la producción de productos de poliuretano.

En otra realización, la presente invención es un procedimiento como el divulgado antes en el que el poliisocianato (a) contiene al menos un poliisocianato que es un producto de reacción de un exceso de poliisocianato con un poliol como el definido en (b2).

En otra realización, la presente invención es un procedimiento como el divulgado antes en el que el poliol (b) contiene un prepolímero terminado en poliol obtenido por la reacción de un exceso de poliol con un poliisocianato en el que el poliol es (b2).

En otra realización, parte, o la totalidad, del poliol (b1) puede ser un poliol basado en amina terciaria, bien idéntico a (b2iii) o diferente.

Los polioles copolímeros (b2) que contienen poliol (b2iii) de amina terciaria que se divulgan en la presente invención son catalíticamente activos y aceleran la reacción de adición de poliisocianatos orgánicos con compuestos polihidroxilados o poliaminados y la reacción entre el isocianato y el agente de expansión tal como agua o un ácido carboxílico o sus sales. La adición de tales polioles copolímeros (b2) a una mezcla de reacción de poliuretano reduce e incluso elimina la necesidad de incluir un catalizador de amina y/o de sal de estaño convencional en la mezcla.

Una ventaja adicional de la presente invención es que partiendo de una formulación particular de (b2), se pueden producir espumas con diferentes niveles de (b2), por tanto de contenido en sólidos (para ajustar la dureza de la espuma) manteniendo al mismo tiempo la actividad catalítica apropiada en (b). Esto se realiza usando poliol (b2iii), o eventualmente otro poliol basado en amina terciaria, como diluyente en (b1). Una combinación de (b2iii) tanto en el poliol vehículo CPP como en el diluyente en (b1) es una forma de mantener el nivel total de (b2iii) constante cuando se ajusta el nivel de sólidos en formulaciones de poliuretano para cumplir las diversas demandas del mercado. Esto es importante, por ejemplo, para que se puedan producir tanto asientos duros como respaldos blandos en una única línea de producción, o para espumar a presión atmosférica o en moldes complicados, sin tener que depender de ajustes de catalizadores convencionales o reactivos.

De acuerdo con la presente invención, se describe un procedimiento mediante el cual se producen productos de poliuretano con cantidades reducidas de catalizador de amina. Además, en presencia de materiales susceptibles, las

espumas de poliuretano producidas de acuerdo con la invención presentan una reducida tendencia a manchar las películas de vinilo o a degradar hojas de policarbonato. Esta invención elimina o reduce los posibles problemas de visión de "neblina azul" con trabajadores expuestos al uso de ciertos catalizadores de amina terciaria y las espumas elaboradas a partir de estos son más respetuosas con el medio ambiente por medio de la reducción o eliminación de catalizadores de amina y/u organometálicos. Estas ventajas se consiguen usando (b2iii) como vehículo en la preparación del polioli copolímero (b2), incluyendo en la mezcla de reacción de poliuretano el polioli copolímero (b2), preparado a partir del polioli (b2iii) vehículo basado en amina terciaria, o usando tales polioles (b2) en un prepolímero con un poliisocianato solo o con un isocianato y un segundo polioli.

La combinación de polioles usada en la presente invención será una combinación de (b1) y (b2) como se ha descrito antes. Tal como se usa en el presente documento, el término polioles son los materiales que tienen al menos un grupo que contiene un átomo de hidrógeno activo que puede sufrir reacción con un isocianato. Entre tales compuestos preferentes están los materiales que tienen al menos dos grupos hidroxilo, primarios o secundarios, o al menos dos grupos amina, primaria o secundaria, ácido carboxílico o tiol por molécula. Compuestos que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula son especialmente preferentes debido a su reactividad deseable con poliisocianatos.

Polioles (b1) adecuados que se pueden usar para producir materiales de poliuretano con los polioles (b2) copolímeros autocatalíticos de la presente invención sin bien conocidos en la técnica. Tales polioles se describen en Polyurethane handbook, de G. Oertel, Hanser editores. También se pueden usar mezclas de uno o más polioles (b1) y/o uno o más polioles copolímeros (b2) para producir productos de poliuretano de acuerdo con la presente invención.

Polioles representativos incluyen poliéter polioles; poliéster polioles, resinas de acetal terminadas en polihidroxilo, aminas terminadas en hidroxilo y poliaminas. Se describen más ampliamente ejemplos de éstos y de otros materiales reactivos de isocianato adecuados, en la patente de EE.UU. 4.394.491. Polioles alternativos que se pueden usar incluyen polioles basados en polialquilen carbonato y polioles basados en polifosfato. Se prefieren los polioles preparados añadiendo óxido de alquilen, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos, con un iniciador que tenga de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno activos. Catalizadores para esta polimerización pueden ser bien aniónicos o catiónicos, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador complejo de cianuro doble metal (DMC) tal como hexacianocobaltato de cinc o catalizadores de fosfazenio como los descritos en el documento EP 897.940.

Los polioles o mezclas de los mismos empleados dependen del uso final del poliuretano producto producido. El peso molecular o índice de hidroxilo del polioli de base puede así, ser seleccionado para que dé lugar a una espuma flexible, o rígida, microcelular o compacta de baja densidad o alta densidad, convencional o de alta resiliencia, para moldeado en caliente o moldeado en frío, elastómero o revestimiento, cuando el polímero/polioli producido a partir del polioli de base se convierte en un poliuretano producto mediante la reacción con un isocianato en presencia o no de un agente de expansión. El índice de hidroxilo y peso molecular del polioli o polioles empleados puede variar en consecuencia en un amplio intervalo. En general, el índice de hidroxilo de los polioles empleados puede variar en el intervalo de 15 a 800.

En la producción de una espuma de poliuretano flexible, el polioli es preferentemente un poliéter-polioli y/o poliéster-polioli. El polioli tiene por lo general una funcionalidad promedio que varía desde 2 hasta 5, de preferencia de 2 a 4, y un índice de hidroxilo promedio que varía desde 20 hasta 100 mg KOH/g, de preferencia desde 2 hasta 70 mg KOH/g. Como refinamiento adicional, la elección de la aplicación de la espuma base influirá de manera similar en la selección del polioli de base. Como ejemplo, para espuma moldeada, el índice de hidroxilo del polioli de base puede ser del orden de 20 a 60 con remate terminal de óxido de etileno (EO) y para espumas de bloque el índice de hidroxilo puede ser del orden de 25 a 75 y es, bien de alimentación mixta de EO/PO (óxido de propileno) o está solo ligeramente rematado con EO.

Los iniciadores para la producción de polioles (b1) tienen, generalmente, 2 a 8 grupos funcionales que reaccionarán con el polioli. Ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas son agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, y alcoholes polihidroxilados, en particular de dihidroxilados a octahidroxilados, o dialquilenglicoles, por ejemplo etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritrol, sorbitol y sacarosa o sus mezclas.

Los polioles copolímeros (b2) contienen actividad catalítica para la producción de poliuretano y se hace referencia en el presente documento por tener actividad autocatalítica, por ello, pueden reemplazar total o parcialmente a los catalizadores convencionales de amina y de sales de estaño cuando se produce el producto de poliuretano. Los polioles copolímeros (b2) son los elaborados a partir de polioles (b2iii) con base de amina, bien iniciados con un compuesto de amina terciaria, o polioles que contienen un grupo amina terciaria en la cadena de polioli o parcialmente rematados con un grupo amina terciaria. En general, se añade (b2) para reemplazar al menos 10 por ciento en peso de catalizador de amina manteniendo al mismo tiempo el mismo perfil de reacción. De preferencia, se añade (b2) para reemplazar al menos 20 por ciento en peso del catalizador de amina manteniendo al mismo tiempo el mismo perfil de reacción. Más preferentemente, se añade (b2) para reemplazar al menos 30 por ciento en peso del catalizador de amina manteniendo al mismo tiempo el mismo perfil de reacción. Lo más preferente son las

condiciones en las que se añade (b2) para reemplazar al menos 50 por ciento en peso del catalizador de amina manteniendo al mismo tiempo el mismo perfil de reacción.

Los polioles basados en amina también pueden actuar como agentes de transferencia de cadena en la producción de polioles copolímeros, en particular cuando los sólidos se producen a partir de monómeros etilénicamente insaturados tales como estireno y acrilonitrilo. El uso de tales polioles reducirá la cantidad de agentes de transferencia típicos, tales como dietilamina o n-dodecil mercaptano, reduciendo así la cantidad de compuestos orgánicos volátiles en el producto final. El uso de tales polioles también reducirá los subproductos que se puedan formar en la producción de polioles copolímeros basados en PIPA. Por ejemplo, cuando se usa un poliol basado en amina, el uso de un catalizador de estaño, tal como dilaurato de estaño, se puede reducir o eliminar cuando se produce un poliol copolímero de PIPA.

Las propiedades de los polioles (b2iii) basados en amina terciaria pueden variar ampliamente como se describió anteriormente para el poliol (b1) y parámetros tales como peso molecular promedio, índice de hidroxilo, funcionalidad, etc., se seleccionarán en general en base a la aplicación de uso final de la formulación. La selección de un poliol con el índice de hidroxilo apropiado, nivel de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, funcionalidad y peso equivalente son procedimientos normales conocidos por los expertos en la técnica. De preferencia, el poliol tendrá un peso equivalente de 500 a 3.000, opcionalmente de 1.000 a 2.500 y, preferentemente, de 1.000 a 2.000 y una funcionalidad de 2 - 6.

Tecnologías para fabricar polioles copolímeros basados en polioles convencionales se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 3.304.273 y 4.374.209, documentos EP 0 664 306, DE 2513815 y WO 00/00531. En general, los polioles copolímeros se producen polimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados disueltos o dispersados en un poliol (poliol vehículo) en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres para formar una dispersión estable de partículas de polímero sólidas en el poliol. Los polioles PIPA y PHD se elaboran haciendo reaccionar un isocianato con una molécula que contiene un hidrógeno reactivo que se ha añadido previamente al poliol vehículo. La presente invención sustituye los polioles (b2iii) basados en amina terciaria por la totalidad o una porción del poliol vehículo convencional. El poliol copolímero (b2) de la invención contiene al menos 2 por ciento y hasta 60 por ciento en sólidos (b2i), preferentemente 10 a 50, y más preferentemente 15 a 40 por ciento en sólidos. El nivel de poliol (b2iii) basado en amina terciaria será al menos 2 por ciento y hasta 100 por cien, más preferentemente 25 por ciento hasta 100 por ciento del poliol vehículo (b2ii), más preferentemente, el poliol (b2iii) basado en amina terciaria variará de 50 a 100 por cien del poliol vehículo (b2ii).

La producción de polioles (b2iii) basados en amina usados como vehículo para producir polioles copolímeros (b2) se puede realizar por procedimientos bien conocidos en la técnica como se divulga para (b1). En general, se prepara un poliol (b2iii) mediante la adición de un óxido de alquileo (EO, PO o BO), o una combinación de óxidos de alquileo al iniciador de amina terciaria mediante reacción aniónica o catiónica o uso de catalizador DMC, catalizador BF3 o uso de catalizadores de fosfazenio como se describe en el documento EP 0897940. Para algunas aplicaciones se usa solamente un monómero de óxido de alquileo, para otras aplicaciones se usa una mezcla de monómeros y en algunos casos se prefiere una adición secuencial de monómeros, tal como PO seguido por una alimentación de EO, EO seguido por PO, etc. Para optimizar el rendimiento de producción y minimizar el color del poliol (b2iii) basado en amina se ajustan las condiciones de proceso tales como la temperatura y presión del reactor, fracciones de alimentación y nivel de catalizador. Es de particular importancia la insaturación del poliol que es inferior a 0,1 meq/g. Los iniciadores de amina usados para fabricar el poliol copolímero (b2iii) vehículo contienen al menos un grupo amina terciaria, más preferentemente al menos un grupo N-metilamino y, más preferentemente, al menos un grupo N,N-dimetilamino. Ejemplos de iniciadores adecuados incluyen los divulgados en la patente de Estados Unidos 5.476.969, los dioles de amina terciaria como los divulgados en el documento EP 0488219 B1 y en la publicación PCT 01/58976 y la publicación PCT 02/22702, cuyas divulgaciones se incorporan en el presente documento por referencia. La integración de funciones amina terciaria en la cadena del poliol se puede realizar usando una alquilaziridina como comonómero cuando se prepara el poliéter poliol. La colocación de grupos de terminales de polioles con un grupo amina terciaria se puede realizar con el procedimiento descrito en el documento WO 94/02,525, cuya descripción se incorpora en el presente documento por referencia.

Ejemplos de iniciadores de amina disponibles comercialmente incluyen trietilenotetramina, etilendiamina, N-metil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetil-1,4-diaminobutano, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetildipropileno-triamina, N,N-dimetil-tris(hidroximetil)aminometano y se pueden elaborar por metilación de tris-amino, o tris(hidroximetil)aminometano; un aminoalcohol disponible comercialmente de ANGUS Chemical, derivados diamino o dihidroxi de piperazina tales como N-bis(2-amino-isobutil)piperazina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina; 2,2'-diamino-N-metildietilamina; 2,3-diamino-N-metil-etilpropilamina; 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, imidazol y sus derivados tales como aminopropilimidazol y 2-metilimidazol.

Ejemplos de compuestos que proporcionan aminas terciarias ramificadas o aminas terciarias con remate terminal son 1-metilaziridina o N,N-dimetil glicidilamina.

Se puede preparar el poliol copolímero (b2) con 100 por cien de un poliol (b2iii) basado en amina terciaria o a partir de una mezcla de tales polioles (b2iii) con un poliol (b1) convencional, tal como por ejemplo, prepararse a partir de iniciadores glicerol, trimetilol propano, hexitoles o sorbitol o mezclas de los mismos, con la condición de que al

menos 2 por ciento en peso de la mezcla sea un poliol (b2iii) basado en amina terciaria.

5 Por el contrario, el poliol copolímero (b2) puede ser una mezcla de polioles copolímeros elaborados con un poliol copolímero (b2iii) basado en amina terciaria y/o un poliol copolímero convencional, un poliol convencional y/o un poliol (b2iii) basado en amina terciaria. La relación entre el poliol copolímero (b2) y su diluyente poliol (b1), se ajusta para cumplir los diversos requerimientos de dureza de una línea de producción de espuma, a mayor nivel de (b2), mayor es el nivel de sólidos en la formulación, por ello, más dura es la espuma. Mediante adición de una menor cantidad de (b2) en (b), tanto el contenido en sólidos como la actividad catalítica proveniente de (b2iii) podrán reducirse. Por ello, mediante el uso de (b2iii) como parte del poliol (b1), usando (b2) en diversas cantidades, un cambio en los sólidos no afectará a la actividad catalítica global del sistema puesto que (b2iii) como vehículo en el poliol copolímero puede ser parcialmente sustituido con (b2iii) como diluyente en (b1) cuando se reduce el nivel de (b2) en la formulación de poliuretano. Por el contrario, (b2iii) como vehículo (b2) se reduce cuando se aumenta (b2) en la formulación y, consecuentemente, puede reducirse (b2iii) como diluyente en (b1) para mantener la reactividad del sistema constante o ajustar la reactividad global del sistema a nuevas condiciones de procesado. Esta flexibilidad del ajuste catalítico no puede conseguirse con un poliol copolímero que no sea autocatalítico como los usados de forma convencional, incluso cuando se use como diluyente un poliol basado en amina terciaria.

15 Las limitaciones descritas con respecto a las características de los polioles (b1) y (b2) anteriores no se pretende que sean limitantes sino meramente ilustrativas del gran número de posibles combinaciones para el poliol o polioles usados.

20 La relación en peso de (b1) a (b2) variará dependiendo de la reactividad del sistema y del perfil de reacción requerido por la aplicación específica. La adición de (b2) reducirá o eliminará la necesidad de usar cualquier catalizador de amina.

La combinación de dos o más polioles copolímeros autocatalíticos de tipo (b2) también se puede usar con resultados satisfactorios en una única formulación de poliuretano cuando se desea, por ejemplo, ajustar las reacciones de expansión y gelificación.

25 Por ejemplo, cuando es de interés una acción retardada, también se puede considerar la neutralización por ácido del poliol (b2iii), antes de preparar el poliol copolímero realizado a partir del mismo o después cuando se use como diluyente, o la neutralización por ácido del copolímero (b2). Los ácidos usados pueden usar ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido salicílico, ácido acrílico o ácido 2-cloropropiónico, o un ácido no orgánico tal como ácido fosfórico.

30 También se pueden usar en la formulación de poliuretano polioles que se han hecho reaccionar con antelación con poliisocianatos y poliol copolímero (b2) sin funciones isocianato libres. Los prepolímeros de isocianato basados en poliol copolímero (b2) se pueden preparar con equipo convencional, usando procedimientos convencionales tales como calentando el poliol (b2) en un reactor y añadiendo lentamente el isocianato bajo agitación y luego añadiendo finalmente un segundo poliol, o haciendo reaccionar con antelación un primer poliol con un diisocianato y luego añadiendo el poliol (b2).

Los isocianatos que se pueden usar con los polioles autocatalíticos de la presente invención incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos. Se prefieren los isocianatos aromáticos, en especial poliisocianatos aromáticos.

40 Los ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen los isómeros 4,4', 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI, por sus siglas en inglés), mezclas de los mismos y mezclas de MDI poliméricas y monoméricas 2,4- y 2,6-diisocianatos de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés), diisocianato de m- y p-fenileno, 2,4-diisocianato de clorofenileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano y diisocianato de difenil éter y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifenil éter.

45 Se pueden usar mezclas de isocianatos tales como las mezclas comercialmente disponibles de los isómeros 2,4- y 2,6 de diisocianatos de tolueno. También se puede usar un poliisocianato bruto en la práctica de esta invención, tal como diisocianato de tolueno bruto, obtenido por la fosgenación de una mezcla de toluenodiamina o el diisocianato de difenilmetano bruto, obtenido por la fosgenación de metilenodifenilamina bruta. También se pueden usar mezclas de TDI/MDI. También se pueden usar prepolímeros a base de MDI o TDI, preparados bien con poliol (b1), poliol (b2iii) o cualquier otro poliol que se ha descrito antes. Los prepolímeros con grupos isocianato terminales se preparan haciendo reaccionar un exceso de poliisocianato con polioles, incluyendo polioles aminados o iminas/enaminas de los mismos o poliaminas. Los TDI modificados son fundamentalmente diisocianato de tolueno que contiene una pequeña proporción de TDI polimerizado. Ejemplos de TDI modificados son Scuranate BT, comercializado por Lyondell o Desmodur MT-58; comercializado por Bayer.

55 Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofozona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos citados antes y mezclas de los mismos.

Para espumas flexibles de poliuretano se prefiere el agua como agente de expansión. La cantidad de agua varía

preferentemente en el intervalo de desde 0,5 a 10 partes en peso, más preferentemente de 2 a 7 partes en peso tomando como base 100 partes en peso de polioli. También se pueden usar ácidos carboxílicos o sales como agentes de expansión y los polioles tales como (b2) son especialmente eficaces para esta aplicación.

5 El uso de dióxido de carbono, bien como gas o como líquido, como agente de expansión auxiliar, además del agua, es de especial interés con polioles (b2), así como el uso de metilal o dimetoximetano por sí mismo o combinado con CO<sub>2</sub> o el uso de carbonato de dimetilo. También se puede contemplar en la presente invención el uso de presión atmosférica y/o condiciones de espumación ajustadas, como se describe en la patente de Estados Unidos US 5.194.453 para variar la densidad de la espuma y el confort.

10 Además de los componentes críticos anteriores, con frecuencia se desea emplear otros diversos ingredientes en la preparación de polímeros de poliuretano. Entre estos ingredientes adicionales se encuentran tensioactivos, conservantes, retardadores de la llama, colorantes, antioxidantes, agentes reforzantes, estabilizadores y cargas.

15 Al fabricar la espuma de poliuretano, por lo general se prefiere emplear una cantidad de tensioactivo para estabilizar la mezcla de reacción de formación de espuma hasta su curado. Tales tensioactivos comprenden ventajosamente un tensioactivo de organosilicona líquido o sólido. Otros tensioactivos incluyen éteres de polietilenglicol de alcoholes de cadena larga, sales de amina terciaria o alcanolamina de ésteres de bisulfato de alquilo de cadena larga, ésteres alquilsulfónicos y ácidos alquilarilsulfónicos. Se emplean tales tensioactivos en cantidades suficientes para estabilizar la mezcla de reacción de formación de espuma frente al colapso y la formación de celdas irregulares, grandes. Típicamente, 0,2 a 3 partes del tensioactivo por 100 partes en peso de polioli (b) total, es suficiente para este propósito.

20 Se puede usar uno o más catalizadores organometálicos para la reacción del polioli con el poliisocianato. Los catalizadores organometálicos ejemplo incluyen catalizadores organomercúricos, organoplúmbicos, organoférricos y organoestánnicos, siendo preferidos entre éstos los catalizadores organoestánnicos. Los catalizadores de estaño adecuados incluyen cloruro estannoso, sales de estaño de ácidos carboxílicos tales como dilaurato de dibutilestaño, así como otros compuestos organometálicos tal como se describen en la patente de EE.UU. 2.846.408. También se puede emplear opcionalmente en la presente memoria un catalizador para la trimerización de poliisocianatos, dando como resultado un poliisocianurato, tal como un alcóxido de metal alcalino. En el caso de que todavía sea necesario algo de catalizador de amina, la cantidad de catalizadores de amina puede variar desde 0,02 a 5 por ciento en la formulación además, se pueden usar catalizadores organometálicos desde 0,001 a 1 por ciento en la formulación.

30 Se puede añadir un agente de reticulación o un extendedor de la cadena, si es necesario. El agente de reticulación o el extendedor de la cadena incluye alcoholes polihidroxilados de bajo peso molecular, tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol o glicerina; aminoalcoholes de bajo peso molecular, tales como dietanolamina y trietanolamina; poliaminas tales como etilendiamina, xililendiamina y metilen-bis(o-cloroanilina). El uso de tales agentes de reticulación o extendedores de la cadena es conocido en la técnica como se divulga en las patentes de Estados Unidos 4.863.979 y 4.963.399 y en el documento EP 549.120.

35 Retardantes de la llama adecuados incluyen, por ejemplo, fosfato de tricesilo, tris-(2-cloroetil)-fosfato, tris-(2-cloropropil)fosfato, tris-(2,3-dibromopropil)-fosfato, tris(1,2-dicloropropil)-fosfato y tetraquis-(2-cloroetil)-etileno difosfato.

40 Además de los fosfatos sustituidos con halógeno antes citados, también se pueden usar retardantes de la llama inorgánicos tales como fósforo rojo, hidróxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de aluminio y sulfato de calcio; grafito expandible; o derivados de ácido cianúrico tales como melamina, más opcionalmente almidones para preparar una espuma, en particular, una espuma rígida, resistente a la llama. En general, cuando se usa un retardante de la llama, este está presente en 1 a 50 partes en peso de la formulación.

45 Cargas, en especial, cargas reforzantes, se sobreentiende que se refieren a las cargas orgánicas e inorgánicas convencionales conocidas, agentes de refuerzo, agentes para aumentar el peso, agentes para mejorar las propiedades frente a la abrasión en pinturas, agentes de revestimiento y similares. Ejemplos específicos incluyen cargas inorgánicas tales como minerales de silicato, tales como silicatos estratificados; por ejemplo, antigorita, serpentina, hornablendas, amfiboles, crisotila, talco; óxidos metálicos tales como caolín, óxidos de aluminio, silicato de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales metálicas tales como yeso, espato pesado; y pigmentos inorgánicos tales como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc así como partículas de vidrio. Ejemplos de cargas orgánicas incluyen negro de carbono, melamina, colofonía, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto.

55 Las aplicaciones para espumas producidas por la presente invención son las conocidas en la industria. Las espumas flexibles encuentran uso en aplicaciones tales como muebles, colchones, aplicaciones para automóviles tales como asientos, viseras para el sol, revestimientos internos para puertas, piezas de aislamiento sonoro, como espumas viscoelásticas, piezas de embalaje y filtros. Las espumas rígidas se usan en aislamiento térmico y para absorción de impactos. Las espumas de piel integral se usan en interiores de vehículos, tales como salpicaderos y protectores para las rodillas y en suelas para calzado.

El procesamiento para producir productos de poliuretano se conoce bien en la técnica. En general, se pueden mezclar juntos componentes de la mezcla de reacción de formación de poliuretano de cualquier manera oportuna,

por ejemplo usando cualquier equipo de mezcla descrito en la técnica anterior para el propósito, tal como se describe en Polyurethane Handbook, de G. Oertel, Hanser editores.

5 Los productos de poliuretano se producen bien de forma continua o discontinua, por inyección, vaciado, pulverización, colada, estampado, etc; estos se elaboran bajo condiciones de espumación libre o de moldeo, con o sin agentes de desmoldeo, revestimiento en el molde o cualquier inserción o piel colocada en el molde. Las espumas moldeadas flexibles pueden ser de dureza simple o doble.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la invención y no se deberían interpretar como limitantes de ninguna manera.

A menos que se indique lo contrario, todas las partes y los porcentajes se dan en peso.

10 Una descripción de los materiales de partida usados en los ejemplos es como sigue.

VORANOL 4820 es un poliéter polioliol de 5.000 PM iniciado con glicerol usando una alimentación mixta de EO/PO, disponible de The Dow Chemical Company.

15 VORANOL CP 4702 es un poliéter polioliol de 5.000 PM iniciado con glicerol que está rematado con 17 por ciento de EO, disponible de The Dow Chemical Company.

Specflex NC 630 es un poliéter polioliol iniciado con una mezcla de glicerol y sacarosa disponible de The Dow Chemical Company.

20 Jeffamina T5000 es un triol de 5.000 PM iniciado con glicerol y rematado con amina primaria disponible de Hunstman Corporation.

Specflex NC 700 es un polioliol copolímero SAN al 40 por ciento elaborado a partir de un polioliol iniciado con glicerina, disponible de The Dow Chemical Company.

Niax Y-10184 es un tensioactivo de silicona disponible de Crompton Corporation.

25 Niax A-1 es un catalizador de amina terciaria

Dabco 33 LV es un catalizador de amina terciaria disponible de Air Products and Chemicals Inc.

TEOA es trietanolamina pura.

DEOA es dietanolamina pura.

30 DEA es N,N-dietilamina.

DBTDL 10% dilución al 10 por ciento en peso de dilaurato de dibutil estaño en VORANOL 4820.

VORANATE T-80 es TDI 80/20 disponible de The Dow Chemical Company.

35 Polioliol A es una alimentación mixta de triol de peso equivalente (PE) 1.000 con 13 por ciento de EO y 87 por ciento de PO iniciado con N-metil-1,3-propilendiamina.

Polioliol B es un tetraol propoxilado de 1.700 PE rematado con EO de 17,5 por ciento iniciado con 3,3'-diamino-N-metildipropilamina.

40 Polioliol C copolímero es un polioliol copolímero SAN al 40,1 por ciento elaborado usando Polioliol B como polioliol vehículo.

Polioliol D es un hexol propoxilado de 2.000 PE iniciado con trietilentetramina y rematado con EO al 15 por ciento.

Polioliol C copolímero es un polioliol copolímero SAN al 40 por ciento elaborado con Polioliol D como polioliol vehículo.

45 Polioliol F es un tetraol propoxilado de 1.700 PE con alimentación mixta de 11,5 EO y 88,5 por ciento de PO iniciado con 3,3'-diamino-N-metildipropilamina.



- Poliol G es un triol propoxilado de 1.700 PE rematado con 15 de EO iniciado con N,N-dimetil dipropileno triamina.
- Poliol H es un triol propoxilado de 1.700 PE rematado con 15 de EO iniciado con N-metil-1,3-propilendiamina.
- 5 Poliol I es un triol propoxilado de 1.700 PE rematado con 15 de EO iniciado con N,N-dimetil- tris(hidroximetil) aminometano.
- Poliol J es igual que Polioli B pero rematado con 15 por ciento de EO.
- Poliol K es un triol propoxilado de 5.000 PM iniciado con glicerol y rematado con 17,5 por ciento de EO.
- 10 Todas las espumas de espumado libre se prepararon en el laboratorio mediante espumado en caja de acuerdo con el siguiente procedimiento: premezclar 600 gramos de polioles con tensioactivos, eventualmente catalizadores y agua, luego mezclar durante 15 segundos a 1.800 rpm usando una mezcladora de varilla. El catalizador de estaño, dispersado en volumen, se añadió entonces a los componentes agitados y se mezcló durante otros 15 segundos a 1.800 rpm. Se añadió entonces la cantidad requerida de TDI al recipiente y se mezcló intensamente durante 5 segundos a 2.400 rpm. El contenido de la copa se vertió luego en una caja de tamaño 19,375 litros (imperial). Se registraron el tiempo de cremado, de expansión, el grado de endurecimiento de la espuma y cualquier característica específica de la reacción. Las masas de espuma se dejaron curar durante la noche en una campana de humos ventilada. Se colocaron entonces en un recipiente a temperatura ambiente y seis días después de la espumación se sometieron a acondicionamiento y ensayo de la espuma de acuerdo con los procedimientos de ensayo de la norma ASTM D 3574-83.
- 15
- 20

Las espumas moldeadas se prepararon mezclando componentes acondicionados a 25°C 1.800 RPM y vertiendo en un molde de aluminio de 9 litros calentado a 60°C. El tiempo de desmoldeo fue de 4 minutos. El tiempo de llenado del molde se registra cuando la masa espumada pasa a través de los orificios de venteo.

### Ejemplo 1

#### 25 Preparación de polioli copolímero de PIPA

Se usó polioli A en una formulación de PIPA de acuerdo con el siguiente procedimiento: se mezclaron 80 gramos de Voranol 4820, acondicionado a 25°C, con 4,69 gramos de TEOA puro a 2.000 RPM durante 30 segundos a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 5,31 gramos de Voranate T-80 y se mezcló de nuevo durante 30 segundos a 2.000 RPM. Finalmente, se vertieron en esta mezcla 10 gramos de polioli A que se agitó una vez más durante 30 segundos a 2.000 RPM. Después de aproximadamente 30 minutos, el líquido se volvió turbio mientras ascendía la temperatura, indicando la formación de partículas de PIPA en la mezcla de polioli. Estos resultados muestran que el polioli copolímero de PIPA se puede producir en ausencia de un catalizador de estaño, DBTDL (dilaurato de dibutil estaño) usado generalmente para catalizar la reacción de isocianato TEOA en polioli. No se observó asentamiento posteriormente, confirmando que el polioli copolímero de PIPA se puede producir usando polioli A sin la necesidad de DBTDL.

30

35

### Ejemplo 2

El polioli copolímero se preparó por un sistema de polimerización continua, usando un reactor tipo depósito provisto de tabiques deflectores y un impulsor. Los componentes de la alimentación se bombearon al reactor de forma continua después de hacerlos pasar a través de una mezcladora en línea para garantizar la mezcla completa de los componentes de la alimentación antes de entrar en el reactor. Se mezclaron bien los contenidos del reactor y se controló a una temperatura de aproximadamente 130°C. El producto salió por la parte superior del reactor y entró en un segundo reactor agitado. El producto salió entonces por la parte superior del segundo reactor de forma continua a través de un regulador de contrapresión que se había ajustado para dar una presión de aproximadamente 58 psi (0,4 Mpa) en ambos reactores. El polioli polímero bruto producto se hizo fluir entonces a través de un enfriador y hacia un recipiente de recogida. El producto bruto se destiló a vacío para eliminar los volátiles antes del ensayo.

40

45

Se produjo un Polioli C copolímero basado en SAN con la siguiente formulación (todos los componentes en porcentaje en peso):

Poliol B	52,07
Estireno	25,59
Acrilonitrilo	17,06
Estabilizador	0,50
Catalizador	0,12
Iniciador	3,97
Agente de transferencia de cadena	0,69

El iniciador es poliol copolímero basado en SAN al 8% elaborado con Voranol CP 4702 y con un tamaño de partículas inferior a un micrómetro. El agente de transferencia de cadena es DEA, una amina secundaria y el catalizador es un peróxido.

- 5 Este Poliol C copolímero basado en SAN elaborado con Poliol B tenía una viscosidad de 10.060 mPa.s a 25°C y un tamaño medio de partículas de 1,36 micrómetros. Este poliol copolímero mostró unas buenas propiedades en cuando a capacidad de filtrado equivalentes a Specflex NC-700, un poliol copolímero convencional. Este ensayo de capacidad de filtrado se describe en el documento WO 00/00531, página 13.

### Ejemplo 3

- 10 Se produjo una espuma flexible con Poliol C copolímero y se comparó con una espuma (comparativa A) elaborada con Specflex NC 700. Las formulaciones usadas son las siguientes:

Formulación	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo A*
Specflex NC 630	62,5	62,5
Poliol C copolímero	37,5	
Specflex NC 700		37,5
Niax Y-10184	1,2	1,2
DEOA	1,6	1,6
Dabco 33LV	0,17	0,35
Niax A-1	0,04	0,08
Agua	4,2	4,2
Índice de TDI	105	105
Porcentaje de sólidos de SAN en la mezcla de poliol	15	15
Tiempo de espumado (s)	135	135
Estabilidad de la espuma	Bien	Bien
Estabilidad de la espuma interna	Bien	Bien

\* esta espuma no forma parte de esta invención

- 15 Estos resultados demuestran que el uso del Poliol C copolímero elaborado con Poliol B proporciona actividad catalítica suficiente para eliminar el 50 por ciento del sistema de catalizador de amina al comparar con el ejemplo comparativo A que usa poliol copolímero convencional y que, desde el punto de vista de reactividad y estabilidad comparables, se produce una buena espuma.

**Ejemplo 4**

Se preparó un Polioli E copolímero usando Polioli D como polioli vehículo. Las formulaciones y condiciones fueron similares a las del Ejemplo 2. Las propiedades del producto fueron como sigue:

Porcentaje en sólidos 37,3

5 Viscosidad 14.600 mPa.s

Tamaño de partículas 1,35 micrómetros.

Se preparó un polioli copolímero comparativo, comparativo B (que no forma parte de esta invención) usando Jeffamine T5000 como polioli vehículo. Se obtuvo una baja conversión del estireno-acrilonitrilo dando un producto no aceptable con bajo contenido en sólidos.

10 **Ejemplos 5, 6, 7, 8 Preparación de polioles copolímero de PIPA**

El siguiente procedimiento se siguió para preparar polioles copolímero de PIPA con todas las materias primas acondicionadas a 25°C: pesar 160 gramos de polioli en una copa de 300 ml, añadir 9,38 gramos de TEOA y mezclar a 2.000 rpm durante 30 segundos. A continuación, añadir 10,62 gramos de Voranate T-80 y mezclar de nuevo durante 30 segundos a 2.000 RPM. Registrar la exotermia, el tiempo para que la mezcla se hiciera turbia y medir la viscosidad después de 48 horas y 3 meses de almacenamiento.

15

Ejemplo	5	6	7	8	*Comparativo 8
Voranol 4820					160
Polioli F	160				
Polioli G		160			
Polioli H			160		
Polioli I				160	
DBTDL 10%					2,0
Temperatura a 10 minutos °C	42,4	46,6	43,7	44,7	47,3
Tiempo hasta turbiedad minutos	1	6	6	4	1
Viscosidad mPa.s a 25°C (48 horas)	4,300	66,575	26,680	29,975	3,010
Viscosidad 3 meses	4,290	53,865	31.500	29,115	3,225

\* el comparativo 8 no forma parte de esta invención

Estos ejemplos, 5, 6, 7 y 8, mostraron que se obtenían buenos polioles copolímero de PIPA con polioles (b2iii) que reemplazan al catalizador de sales de estaño cuando se usan a temperatura ambiente y con TEOA de baja reactividad como monómero.

20 **Ejemplos 9, 10, 11 y 12**

Se espumaron los polioles copolímero de PIPA de los ejemplos 5, 6, 7 y 8, Ejemplos 9, 10, 11 y 12, usando una formulación basada en 50 partes de Specflex NC-632 (un polioli de alta funcionalidad, similar a Specflex NC-630, disponible de The Dow Chemical Company), 30 partes de Specflex NC-700, Niax A-1 a 0,05 partes; Dabco 33 LV a 0,40 partes, DEOA LFG 85 (85 por ciento de dilución de DEOA en agua) a 0,8 partes; Dabco DC 5169 (un tensioactivo de silicona disponible de Air Products and Chemicals Inc) y Voranate T-80 a índice 100:

25

Ejemplo	9	10	11	12	*Comparativo 12
Ejemplo comparativo 8 PIPA*					20
Ejemplo 5 PIPA 20					
Ejemplo 6 PIPA		20			
Ejemplo 7 PIPA			20		
Ejemplo 8 PIPA				20	
Tiempo de salida del molde (s)	21	15	21	15	23
Peso de la pieza (g)	351	348	337	24,65	356

El Comparativo 12 no forma parte de esta invención

Estos ejemplos 9, 10, 11 y 12 muestran que se obtienen buenas espumas con los polioles copolímero de PIPA y que su efecto autocatalítico se demuestra por los tiempos de salida del molde más rápidos frente al polioli copolímero de PIPA convencional que contiene DBTDL.

5 **Ejemplos 13 y 14**

Se elaboraron dos polioles copolímero basado en SAN de acuerdo con el proceso y la formulación descritos en el Ejemplo 2 usando Polioli J como polioli de alimentación y dos niveles de DEA, actuando la DEA como agente de transferencia de cadena. Los datos registrados en la tabla siguiente muestran que ambos niveles de DEA dieron buenos resultados en cuanto a capacidad de filtrado y bajo tamaño de partículas cuando se usó el Polioli J, mientras que cuando se redujo la DEA el tamaño de partículas y la viscosidad del producto se elevaron drásticamente en el Polioli K convencional.

10

Ejemplo	13	14	13*	14*
Polioli de alimentación	Polioli J	Polioli J	Polioli K	Polioli K
Nivel de DEA (porcentaje)	0,7	0,3	0,7	0,3
Capacidad de filtración	100	100	100	100
Tamaño de partículas (micrómetros)	1,24	1,6	1,16	3,0
Viscosidad a 25°C (m.Pa.s)	10,600	11,000	6,720	11,000

\* los ejemplos comparativos no forman parte de esta invención

Los Ejemplos 13 y 14 confirman que el Polioli J actúa como agente de transferencia de cadena y puede reemplazar a más del 50 por ciento del agente de transferencia de cadena de amina DEA cuando se fabrica el polioli copolímero de SAN, por ello, puede reducir sustancialmente un componente volátil en la formulación.

15

Otras realizaciones de la invención serán obvias para los expertos en la materia a partir de una consideración de esta memoria descriptiva o práctica de la invención descrita en la misma. Se pretende que la memoria descriptiva y los ejemplos sean considerados únicamente a modo de ejemplo, estando establecido el verdadero ámbito y espíritu de la invención por las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de productos de poliuretano por reacción de una mezcla de
- (a) al menos un poliisocianato orgánico con
- (b) una composición de poliol que comprende
- 5 (b1) de 0 a 99 por ciento en peso de un compuesto de poliol que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un índice de hidroxilo de 20 a 800 y
- (b2) de 100 a 1 por ciento en peso de al menos un compuesto de poliol que tiene una funcionalidad de 1 a 8 y un índice de hidroxilo de 15 a 200
- 10 en el que el porcentaje en peso se basa en la cantidad total de componente poliol (b), y (b2) es una composición de poliol copolímero que comprende sólidos de copolímero (b2i) dispersados en un poliol (b2ii) vehículo, donde
- (b2) contiene al menos 2 por ciento y hasta 60 por ciento de dispersión de sólidos (b2i) y al menos 2 por ciento del poliol (b2ii) vehículo es un poliol (b2iii) basado en amina terciaria;
- (c) opcionalmente en presencia de un agente de expansión;
- y
- 15 d) opcionalmente aditivos o agentes auxiliares conocidos per se para la producción de productos de poliuretano.
- en el que el poliol (b2iii) vehículo basado en amina se prepara a partir de un iniciador de amina que contiene al menos un grupo N-metilamino o un grupo N,N-dimetilamino.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliol (b2iii) vehículo tiene una funcionalidad de 2 a 6.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el poliol (b2iii) vehículo tiene un peso equivalente de 500 a
- 20 3000.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el poliol vehículo tiene un peso equivalente de 1000 a 2000.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el contenido en sólidos (b2i) en el poliol copolímero varía de 10 a 60 por ciento.
- 25 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el contenido en sólidos (b2i) en el poliol copolímero varía de 10 a 50 por ciento.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los sólidos (b2i) de (b2) están basados en polímeros de estireno y/o acrilonitrilo, poliurea, producto de poliadición de poliisocianato, epóxido o una mezcla de los mismos.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla contiene además agentes retardantes de la
- 30 llama.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la dureza de la espuma y la reactividad de los sistemas de espumado de poliuretano se ajustan modificando la relación entre el poliol copolímero (b2) y el poliol (b2iii) usando (b2iii) como parte de (b1) en la formulación.
10. Un producto de poliuretano preparado por el procedimiento de la reivindicación 1.
- 35 11. Una composición de poliol polímero producida por una polimerización por radicales libres que comprende:
- (a) un poliol
- (b) por lo menos un monómero etilénicamente insaturado;
- (c) un iniciador de polimerización por radicales libres y
- (d) un agente de transferencia de cadena
- 40 en el que el agente de transferencia de cadena es poliol basado en amina terciaria producido a partir de un iniciador de amina que tiene por lo menos un grupo N-metilamino o un grupo N,N-dimetilamino.