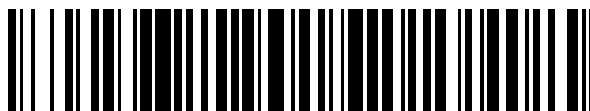


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 289**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09767736 .3**

96 Fecha de presentación: **18.06.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2297219**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.03.2011**

54 Título: **Procedimiento de dispersión de fusión para fabricar polioles poliméricos**

30 Prioridad:
19.06.2008 US 73953 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.07.2012

73 Titular/es:
Dow Global Technologies LLC
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
Centre National de la Recherche Scientifique

72 Inventor/es:
VAN DER WAL, Hanno;
VAN DAMME, Freddy;
KANAAN, Georges;
PLA, Fernand;
HOPPE, Sandrine;
CASATI, Francois;
NOORDOVER, Bart;
FONTEIX, Christian y
WEVERS, Ronald

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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).

ES 2 385 289 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de dispersión de fusión para fabricar polioles poliméricos

Esta invención se refiere a métodos para fabricar dispersiones de partículas poliméricas en un poliol.

5 Los denominados "polioles poliméricos" (a veces conocidos como "polioles copoliméricos") son materiales conocidos. Tienen una fase continua constituida por uno o más compuestos con múltiples grupos hidroxilo. Las partículas de otro polímero se dispersan en la fase poliol. Las partículas de fase dispersada comunes son polímeros y copolímeros de estireno (incluyendo polímeros de estireno-acrilonitrilo), polímeros de poliurea y polímeros de poliuretano y urea, entre otros.

10 Se han fabricado polioles poliméricos durante décadas por polimerización del polímero de fase dispersa directamente dentro de la fase del poliol continua. Una ventaja de fabricar polioles poliméricos de esta manera es que las partículas se pueden preparar directamente en el tamaño de partícula deseado. Sin embargo, el procedimiento presenta ciertas desventajas. Estas incluyen la formación de especies oligómeras que pueden migrar a la fase continua y aumentar su viscosidad. Con frecuencia es difícil controlar el grado de injerto que tiene lugar entre el polímero de fase dispersa y la fase del poliol continua. Además, el procedimiento de polimerización requiere que se añadan diversos materiales adicionales, tales como iniciadores de radicales libres, agentes de transferencia de cadena, etc., al procedimiento. Estos materiales o sus productos de degradación pueden permanecer en el producto del poliol polimérico.

20 Otra propuesta potencial para fabricar polioles poliméricos es polimerizar el polímero de fase discontinua por separado y dispersar después el polímero en el poliol. Se cree que esta propuesta podría ofrecer ventajas económicas, debido a que el polímero de la fase discontinua se podía fabricar en un procedimiento de polimerización en volumen económico. Puede ser posible un mejor control del peso molecular en procedimientos de polimerización en volumen. El injerto no deseado entre el polímero dispersado y la fase del poliol se puede reducir o evitar. El problema práctico es que es muy difícil dispersar las partículas poliméricas en el poliol al tamaño de partícula deseado y con una distribución de pesos moleculares algo uniforme.

25 Una manera de dispersar un polímero formado previamente en un poliol es fabricar un polvo fino del polímero y dispersar el polvo en el poliol. Es muy difícil, en el primer caso, formar económicamente el polímero en tal polvo fino, especialmente a un tamaño de partícula algo uniforme, y en el segundo caso, dispersar el polvo uniformemente en el poliol. Por estas razones, los métodos de este tipo presentan poco valor comercial.

30 Otra manera de dispersar el polímero formado previamente es fundirlo y después mezclar el polímero fundido con el poliol bajo cizallamiento. La acción de cizallamiento rompe el polímero fundido en gotitas pequeñas que llegan a estar dispersadas en la fase de poliol. En el enfriamiento, se forma una dispersión de partículas poliméricas. Esta propuesta se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.613.827. Esa patente describe un procedimiento en el que se funde un polímero formado previamente en un extrusor, se mezcla en el extrusor con un tensioactivo y un poliéter poliol y se mezcla con posterioridad con más de con el poliéter poliol. Después se enfría la mezcla para que solidifiquen las partículas.

35 La Patente de EE.UU. N° 6.613.827 afirma que se requieren estabilizantes para fabricar una dispersión estable, si el polímero de fase dispersa no es autodispersante. Esa patente menciona que el estabilizante puede ser aniónico, no iónico, catiónico o polimérico o alguna combinación de los mismos. Se dice que un estabilizante adecuado para partículas de polietileno es un producto de reacción de un polietileno modificado con anhídrido maleico y un monoamino poliol. Se describe otro estabilizante adecuado como producto de reacción de un copolímero de etileno y ácido acrílico y un monoamino poliol. Sin embargo, los índices de acidez en estos estabilizantes pueden desactivar catalizadores de organoestaño cuando se usan posteriormente estos productos de poliol poliméricos para fabricar poliuretanos.

45 Son dispersiones de poliestireno en polioles de interés, debido a que el poliestireno funciona muy bien como material de fase dispersa en aplicaciones de espuma de poliuretano. En la propuesta de fabricación convencional, el monómero de estireno se polimeriza *in situ* en la fase de poliol continua. Las partículas de poliestireno resultantes son muy difíciles de estabilizar. Las partículas tienden a sedimentarse del producto. Se han usado diversos tipos de estabilizantes en estos productos para intentar estabilizarlos. Algunos de éstos se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 4.640.935, 4.588.830, 4.513.124, 5.081.180 y 4.745.153 y la patente europea 1.675.885. La patente de EE.UU. N° 4.745.153 describe un dispersante preformado que se fabrica por polimerización de un poliol protegido con vinilo con hasta aproximadamente 10 por ciento en peso de un monómero tal como estireno o acrilonitrilo. Incluso cuando se usan tales estabilizantes, es muy difícil formar una dispersión estable de partículas de poliestireno. Los productos comerciales copolimerizan casi uniformemente algo de acrilonitrilo con el estireno para formar una dispersión estable. El acrilonitrilo se injerta fácilmente en la fase continua de poliol para proporcionar estabilización adicional, pero este injerto con frecuencia conduce a la formación de especies de estireno y acrilonitrilo solubles en poliol que aumentan la viscosidad del producto. Los grupos nitrilo también pueden causar amarilleamiento.

Por lo tanto, sería deseable proporcionar un método útil para fabricar dispersiones de polímeros de poliestireno en

polioles.

Esta invención es un método para fabricar un poliol polimérico, que comprende: (a) mezclar un polímero de poliestireno termoplástico fundido con un poliol líquido en presencia de un estabilizante en condiciones suficientes para dispersar el polímero de poliestireno en la forma de gotitas dentro de una fase continua del poliol líquido y (b) enfriar el poliol polimérico para solidificar el polímero de poliestireno,

en el que el estabilizante incluye un copolímero de (1) de 10 a 70% en peso de un poliol ramificado que presenta un peso molecular de 4.000 a 20.000, de 0,2 a 1,2 grupos insaturados etilénicamente polimerizables por molécula y de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula con (2) de 30 a 90% en peso de estireno o una mezcla de estireno y otros u otros más monómeros de bajo peso molecular.

Un estabilizante preferido incluye de 20 a 80% en peso del copolímero y de 80 a 20% en peso de uno o más portadores, como se describe más adelante más completamente.

En otro aspecto, esta invención es un copolímero de (1) de 10 a 70% en peso de un poliol ramificado que presenta un peso molecular de 4.000 a 20.000, de 0,2 a 1,0 grupo polimerizable etilénicamente polimerizable por molécula y de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula con (2) de 30 a 90% en peso de estireno o una mezcla de estireno y otro u otros monómeros más de bajo peso molecular.

En otro aspecto más, esta invención es una dispersión de 20 a 80% de A) un copolímero de (1) de 10 a 70% en peso de un poliol ramificado con un peso molecular de 4.000 a 20.000, de 0,2 a 1,0 grupo polimerizable etilénicamente polimerizable por molécula y de aproximadamente 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula con (2) de 30 a 90% en peso de estireno o una mezcla de estireno y otro u otros monómeros más de bajo peso molecular en B) de 80 a 20% de uno o más portadores.

En un aspecto más, la invención se refiere a una composición para la preparación de una espuma de poliuretano en la que se usa un poliol polimérico, un catalizador de poliuretano, un isocianato orgánico y un tensioactivo y un agente formador de burbujas caracterizado por que el poliol polimérico comprende polioles poliméricos como se describió anteriormente.

En otro aspecto más, la invención se refiere a una espuma preparada por la reacción de un poliisocianato orgánico con un poliol polimérico en el que el poliol polimérico comprende un poliol polimérico como se describió anteriormente.

En otro aspecto más, la invención se refiere a una espuma preparada por la reacción de un poliisocianato orgánico con una composición de poliol en la que la composición de poliol comprende de 20 a 90 por ciento en peso de poliol polimérico como se describió anteriormente.

La invención proporciona un procedimiento eficaz y económico por el que los polímeros de poliestireno se pueden dispersar de manera estable en polioles para formar los productos de poliol copoliméricos. La presencia del estabilizante permite que se conforme el poliestireno en gotitas que se pueden dispersar de manera estable en el poliol. Las gotitas, una vez enfriadas para formar partículas, permanecen dispersadas en el poliol y son resistentes a la sedimentación. El procedimiento funciona bien incluso con homopolímeros de poliestireno, que son difíciles de estabilizar en procedimientos de fabricación de poliol polimérico convencionales. El procedimiento también se puede usar para estabilizar partículas de diversos copolímeros de estireno.

El poliol que forma la fase continua en el producto de poliol polimérico es un material orgánico o mezcla de materiales orgánicos que es un líquido a temperatura ambiente (25°C) y que contiene un promedio de al menos 1,5 grupos reactivos isocianato por molécula. Para los fines de esta invención, el término "poliol" se usa como un término taquigráfico para tales materiales, incluso aunque los grupos isocianato reales en un caso particular no sean necesariamente grupos hidroxilo. El poliol líquido contiene preferiblemente un promedio de 1,8 a 8 grupos reactivos isocianato/molécula, especialmente de 2 a 4 de tales grupos. Los grupos reactivos isocianato son preferiblemente: hidroxilo alifático, hidroxilo aromático, grupos amino primarios y/o amino secundarios. Se prefieren grupos hidroxilo. Los grupos hidroxilo son preferiblemente grupos hidroxilo primarios o secundarios.

El peso equivalente del poliol por grupos reactivos isocianato dependerá de las aplicaciones deseadas. Los polioles con un peso equivalente de 400 o mayor, tal como de 400 a 3.000, se prefieren para formar poliuretanos elastoméricos tales como espumas de poliuretano en bloque o moldeadas, elastómeros de poliuretano microcelulares y elastómeros de poliuretano no celulares. Los polioles de menor peso equivalente, tales como los que tienen un peso equivalente de 31 a 399, se prefieren para fabricar espumas de poliuretano rígidas y poliuretanos estructurales.

Los tipos preferidos de poliol o polioles líquidos incluyen poliéter polioles, poliéster polioles y diversos tipos de polioles que se preparan a partir de aceites vegetales o grasas animales.

Poliéter polioles incluyen, por ejemplo, polímeros de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de tetrametileno, copolímeros de bloque y/o aleatorios de los mismos y similares. Son de particular interés

homopolímeros de poli(óxido de propileno); copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno en que el contenido en poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso; polímeros de poli(óxido de propileno) protegidos con óxido de etileno y copolímeros aleatorios protegidos con óxido de etileno de óxido de propileno y óxido de etileno. Los poliéter polioles pueden contener bajos niveles de insaturación terminal (por ejemplo, menos de 0,02 meq/g o menos de 0,01 meq/g). Ejemplos de tales poliéter polioles de baja insaturación incluyen los fabricados usando catalizadores denominados de cianuro de doble metal (DMC, por sus siglas en inglés), como se describe por ejemplo en las Patentes de EE.UU. Nos. 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335, 5.470.813 y 5.627.120. Los poliéster polioles contienen típicamente aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400 a 1.500.

Los poliésteres adecuados incluyen productos de reacción de polioles, preferiblemente dioles, con poli(ácidos carboxílicos) o sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácido dicarboxílico. Otros poliésteres adecuados incluyen polímeros de lactonas cíclicas tales como policaprolactona.

Polioles adecuados preparados a partir de aceites vegetales y grasas animales incluyen, por ejemplo, polioles que contienen grupo hidroximetilo como se describe en la patente internacional WO 04/096882 y la patente internacional WO 04/096883; aceite de ricino, aceites vegetales denominados "soplados" y polioles preparados haciendo reaccionar un aceite vegetal con una alcanolamina (tal como trietanolamina) para formar una mezcla de monoglicéridos, diglicéridos y productos de reacción de las amidas de ácidos grasos, que están etoxiladas para aumentar la reactividad y proporcionar un carácter algo más hidrófilo. Los materiales del último tipo se describen, por ejemplo, en la patente británica 1.248.919.

Los polioles de bajo peso equivalente adecuados incluyen materiales que contienen de 2 a 8, especialmente de 2 a 6 grupos hidroxil-, amina primaria o amina secundaria, por molécula y que tienen un peso equivalente de 30 a aproximadamente 200, especialmente de 50 a 125. Ejemplos de tales materiales incluyen dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, mono-di- o tri(isopropanol)amina, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, etilenodiamina, fenilendiamina, bis(3-cloro-4-aminofenil)metano y 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno.

El polímero de poliestireno es soluble en el polioli en una extensión no mayor que 2% (es decir, 2 gramos de polímero termoplástico en 100 gramos del polioli). La solubilidad no es más preferiblemente mayor que 1% e incluso más preferiblemente no más de 0,5%. El polímero de poliestireno también es preferiblemente no dispersante, que significa que el polímero de poliestireno no forma una dispersión estable en la fase polioli en ausencia de un estabilizante.

El polímero de poliestireno puede ser un homopolímero o copolímero de estireno. Si es un copolímero, el estireno polimerizado puede constituir al menos 25%, preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 75% y especialmente de 85 a 100% del peso del polímero. El comonómero o los comonómeros polimerizados (si hay) son copolimerizables con estireno en bloque o en modo aleatorio, (2) preferiblemente no son altamente polares o hidrófilos y (3) no deberían ser reactivos con un grupo alcohol, amina primaria o secundaria o isocianato, en las condiciones en que se produce el polioli polimérico o en las condiciones de una reacción del polioli polimérico con un poliisocianato para formar un polímero de poliuretano y/o poliurea. Ejemplos de comonómeros adecuados incluyen, por ejemplo, acrilonitrilo, butadieno, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo y similares.

El polímero de poliestireno es termoplástico. El polímero de poliestireno debería presentar una temperatura de fusión o de ablandamiento de al menos 80°C, preferiblemente al menos 110°C y más preferiblemente al menos 130°C. sin embargo, debe fundir o reblandecerse lo suficiente para que se pueda tratar a alguna temperatura a la que el polioli sea líquido y a la que el polioli no se degrade de manera térmica.

El peso molecular del polímero de poliestireno no es especialmente crítico, siempre que el polímero presente la temperatura de fusión o de reblandecimiento deseada y que el polímero fundido o reblandecido presente una viscosidad a una temperatura adecuada para fabricar el polioli polimérico, que permite que el polímero se disperse en gotitas de 100 micrómetros o más pequeñas de diámetro. El polímero de poliestireno presenta convenientemente un índice de flujo de fusión de 1 a 20 decigramos/minuto, cuando se mide según ASTM D-1238 a 200°C bajo una carga aplicada de 5 kg.

El estabilizante es al menos en parte un copolímero de (1) de 10 a 70% en peso de un polioli ramificado con un peso molecular medio numérico de 4.000 a 20.000, de 0,2 a aproximadamente 1 grupo polimerizable etilénicamente polimerizable por molécula y de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 grupos hidroxilo por molécula con (2) de 30 a 90% en peso de estireno o una mezcla de estireno y otro u otros monómeros más de bajo peso molecular. El copolímero es preferiblemente un copolímero de 10 a 40% en peso de (1) y 60 a 90% en peso de (2). Más preferiblemente, es un copolímero de 15 a 35%, en peso de (1) y 65 a 85% en peso de (2). Los monómeros de "bajo peso molecular" presentan un peso molecular no mayor que 500, preferiblemente no mayor que 150.

El copolímero presenta convenientemente un peso molecular medio numérico de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 300.000.

Sobre una base molar, el poliol ramificado insaturado polimerizado está presente en cantidades muy pequeñas en el estabilizador. Como resultado, el copolímero contendrá un gran número de unidades de estireno polimerizadas y unidades de otros monómeros de bajo peso molecular que se pueden usar, pero sólo un número muy pequeño de unidades poliol ramificadas insaturadas polimerizadas. Por término medio, el copolímero puede contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, especialmente de 1 a 5, unidades poliol ramificadas insaturadas polimerizadas, por molécula. El número de estireno polimerizado y otras unidades de bajo peso molecular puede ser del orden de cientos o incluso miles. Como resultado, el copolímero en la mayoría de los casos contendrá largos bloques de estireno homopolimerizado o de estireno copolimerizado con otro monómero u otros monómeros de bajo peso molecular. Preferiblemente, el copolímero contiene al menos una cadena tal de al menos 18.000 daltons de masa. Dicha cadena o cadenas pueden estar situadas de manera terminal o de manera interna dentro de la molécula de copolímero. Se cree que la presencia de dicha cadena o cadenas permite que el copolímero llegue a estar afiltrado con moléculas del polímero de poliestireno. Se cree que esto ayuda al copolímero a llegar a estar unido a las gotitas de partículas de poliestireno y estabilizarlas.

El poliol ramificado etilénicamente insaturado se prepara convenientemente a partir de un poliol ramificado de partida. El poliol ramificado de partida contiene un promedio de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 9 grupos hidroxilo por molécula. Un poliol ramificado de partida preferido contiene de 4 a 8 grupos hidroxilo por molécula. Para los fines de esta invención, el número de grupos hidroxilo/molécula son valores nominales, que se basan en los materiales de partida usados para fabricar el poliol. Como se sabe, la funcionalidad real del poliol es con frecuencia algo menor, en particular para polímeros de óxido de propileno, debido a la presencia de especies monofuncionales que se forman durante el procedimiento de polimerización.

El poliol ramificado de partida se selecciona junto con el poliol o los polioles que forman la fase continua del producto poliol polimérico. El poliol ramificado debería ser muy miscible en el poliol de la fase continua.

El poliol ramificado de partida presenta preferiblemente un peso molecular de al menos 6.000, más preferiblemente al menos 8.000. Su peso molecular es preferiblemente hasta 16.000. Preferiblemente, los grupos hidroxilo en el poliol ramificado de partida se separan entre sí mediante cadenas poliméricas con una masa de al menos 800 daltons, más preferiblemente al menos 1.500 daltons. Polioles ramificados de partida especialmente preferidos son polímeros "estrella", que contienen múltiples cadenas terminadas en hidroxilo que proceden de un centro pequeño.

Un poliol ramificado de partida preferido es un poliéter, especialmente un homopolímero o copolímero de óxido de propileno. Estos se preparan por adición de un óxido de alquileo o mezcla de óxidos de alquileo a una molécula iniciadora que contiene múltiples grupos hidroxilo o amino. El número de protones hidroxilo y amino en el iniciador determina el número nominal de grupos hidroxilo/molécula en el poliol ramificado de partida.

Se induce insaturación etilénica polimerizable en el poliol ramificado de partida protegiéndolo con una molécula que tiene un grupo etilénicamente insaturado y grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo para formar un enlace covalente con ello. Isocianatos etilénicamente insaturados, siloxanos etilénicamente insaturados, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y epóxidos etilénicamente insaturados son agentes de protección adecuados. Los agentes de protección específicos incluyen metacrilato de isocianatoetilo, isocianato de isopropenildimetilbencilo y viniltrimetoxisilano.

El agente de protección y el poliol ramificado de partida se hacen reaccionar en una proporción de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 mol, preferiblemente de 0,08 a 0,7 mol, de agente de protección por mol de poliol ramificado de partida. Niveles de protección superiores pueden conducir a reticulación en el copolímero. Niveles inferiores conducen a una mayor proporción de las moléculas de poliol ramificado de partida que quedan sin proteger y pueden participar así en la reacción de polimerización. Esto es deseable en caso en que se use el copolímero como una dispersión o mezcla con una cantidad adicional del poliol ramificado de partida que sirve como portador. El producto de la reacción de protección es el poliol etilénicamente insaturado, ramificado, que se puede mezclar con alguna cantidad de especie no protegida. Cualquier especie no protegida que puede estar presente formará todo o parte de un material portador como se describe más adelante. Como se consume algo de los grupos hidroxilo en la reacción de protección, este producto contiene algunos grupos hidroxilo menos por molécula que el poliol ramificado de partida. El poliol etilénicamente insaturado, ramificado, debería contener un promedio de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula. El número de grupos hidroxilo por molécula se calcula por sustracción del número de moles de agente de protección por mol de poliol ramificado de partida a partir de la funcionalidad nominal del poliol protegido de partida.

Típicamente, el producto de la reacción de protección es una mezcla de especies desprotegidas que no contienen insaturación etilénica y especies protegidas que contienen la insaturación etilénica. La especie desprotegida puede constituir de 0 a 95, preferiblemente de 0 a 70 por ciento en peso de la mezcla. También se puede formar una pequeña cantidad de especies que contienen dos o más grupos etilénicamente insaturados.

Una ruta alternativa para fabricar el poliol ramificado insaturado es polimerizar un óxido de alquileo sobre un compuesto de alcohol o tiol etilénicamente insaturado. Un agente de ramificación tal como glicidol está incluido en la reacción de polimerización para introducir la ramificación necesaria. Generalmente, el agente de ramificación se introduce pronto en la polimerización y se continúa la reacción de alcoxilación en ausencia de más agente de

ramificación para proporcionar una separación de los grupos hidroxilo como se mencionó anteriormente.

El poliol ramificado insaturado se polimeriza después con estireno y opcionalmente otro u otros monómeros más de bajo peso molecular como se describió anteriormente, para producir un copolímero. La polimerización se realiza preferiblemente en presencia de un iniciador de radicales libres. Las condiciones de temperatura se seleccionan junto con el iniciador de radicales libres para producir una velocidad de reacción razonable.

La polimerización se puede realizar en volumen, pero preferiblemente se realiza como una mezcla o dispersión con un portador. El portador puede constituir hasta aproximadamente 80%, preferiblemente de aproximadamente 20 a 80% y más preferiblemente de aproximadamente 50 a 80%, del peso combinado del portador y los monómeros. El material portador puede incluir, por ejemplo el poliol ramificado de partida y u otro poliol. Como ya se mencionó, el poliol protegido puede contener alguna cantidad del poliol ramificado de partida debido a protección incompleta. Alternativamente o además, se puede añadir más del poliol ramificado de partida u otro poliol durante la etapa de polimerización, para ayudar a reducir la viscosidad y/o solvatar el producto. Si se usa otro poliol como todo o parte del portador, puede tener un peso equivalente de hidroxilo de 31 a 3.000 o más y puede tener de 2 a 8 o más grupos hidroxilo por molécula. Debería ser miscible con el poliol ramificado etilénicamente insaturado. Un material portador de poliol preferido (distinto del poliol ramificado de partida) es un poliéter-poliol con un peso equivalente de hidroxilo de 300 a 2.000.

Alternativamente o además, el portador puede incluir uno o más compuestos con un peso molecular de aproximadamente 250 o menos, que no son polioles y que son disolventes para estireno. Portadores adecuados de este tipo incluyen hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, hidrocarburos alifáticos tales como hexano, monoalcoholes tales como etanol e isopropanol y cetonas tales como acetona.

Preferiblemente, al menos el 50% de peso del portador está constituido por el poliol ramificado de partida y/u otro poliol con un peso equivalente de hidroxilo de 31 a 3.000 o más y con 2 a 8 o más grupos hidroxilo por molécula. Preferiblemente, no más del 50% del peso del portador está constituido por un disolvente no poliol para estireno con un peso molecular de 250 o menos. El disolvente no poliol, si es que está presente, más preferiblemente no constituye más del 40% en peso e incluso más preferiblemente no más que 30% en peso del portador material.

Si se usa un no poliol de bajo peso molecular como todo o parte del portador, se debería eliminar antes, durante o después del tiempo que se usa el estabilizador para fabricar el poliol polimérico. De manera similar, los monómeros residuales y otros subproductos de polimerización volátiles se pueden eliminar del estabilizante antes, durante o después de que se prepare el poliol polimérico. Estos materiales se pueden retirar sometiendo el estabilizante o el poliol polimérico a presiones reducidas y/o temperaturas elevadas o por otras diversas tecnologías de separación.

Un estabilizante preferido es el producto de reacción de una mezcla que contiene:

- a) de 5 a 15 por ciento en peso del poliol ramificado etilénicamente insaturado;
- b) de 15 a 35 por ciento en peso de estireno o una mezcla de estireno y otro u otros monómeros más con un peso molecular de 150 o menos;
- c) de 20 a 80 por ciento en peso del poliol ramificado de partida y/o al menos otro poliol y
- d) de 0 a 50% en peso de un disolvente no poliol con un peso molecular de aproximadamente 250 o menos.

Un estabilizante más preferido es el producto de reacción de una mezcla que contiene:

- a) de 5 a 12 por ciento en peso del poliol ramificado etilénicamente insaturado;
- b) de 18 a 30 por ciento en peso de estireno o una mezcla de estireno y otro u otros monómeros más con un peso molecular de 150 o menos;
- c) de 25 a 77 por ciento en peso del poliol ramificado de partida y/o al menos otro poliol con un peso equivalente de hidroxilo de 300 a 2.000 y
- d) de 0 a 48% en peso de un disolvente no poliol con un peso molecular de aproximadamente 250 o menos.

Un estabilizante incluso más preferido es el producto de reacción de una mezcla que contiene:

- a) de 5 a 10 por ciento en peso del poliol ramificado etilénicamente insaturado;
- b) de 20 a 30 por ciento en peso de estireno;
- c) de 40 a 75 por ciento en peso del poliol ramificado de partida y
- d) de 0 a 35% en peso de un disolvente no poliol con un peso molecular de aproximadamente 250 o menos.

Iniciadores de radicales libres adecuados incluyen diversos iniciadores de tipo azo así como iniciadores de tipo

peroxi tales como peróxidos, perésteres, percarbonatos y similares. Ejemplos específicos de iniciadores de radicales libres incluyen: azobis(isobutironitrilo), peroxidietilacetato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano y similares. Se puede usar un agente de transferencia de cadena para ayudar a controlar el peso molecular. La cantidad de iniciador de radicales libres y el agente de transferencia de cadena (si hay) se seleccionan para producir una molécula copolimérica con un peso molecular como se describió anteriormente.

El poliol polimérico se fabrica por fusión del polímero de poliestireno termoplástico y dispersión del polímero de poliestireno fundido en un poliol líquido en presencia del estabilizante. Las condiciones son suficientes para dispersar el polímero de poliestireno en forma de gotitas dentro de una fase continua del poliol líquido. La dispersión se enfría después para solidificar las gotitas de polímero de poliestireno para formar partículas.

Se describen aparatos y métodos adecuados para fabricar el poliol polimérico, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N° 6.613.827. El aparato puede ser cualquier dispositivo en que se pueda romper el polímero de poliestireno fundido en gotitas en presencia del poliol y después se mantiene con agitación o cizalla hasta que las gotitas dispersadas se pueden enfriar y solidificar. Un aparato preferido es un extrusor. El método se puede llevar a cabo en forma discontinua, de manera continua o de manera semicontinua.

En un procedimiento preferido, el polímero de poliestireno fundido se mezcla primero con el estabilizante o una mezcla del estabilizante y una porción del poliol o de los polioles, en una primera sección de mezcla de un extrusor. El polímero de poliestireno se puede fundir en la primera sección de mezcla de un extrusor o en una sección aguas arriba del extrusor. Alternativamente, el polímero de poliestireno se puede alimentar al extrusor como material fundido. En el último caso, el polímero fundido se puede alimentar al extrusor por un puerto de inyección, una tolva o aparato de alimentación similar que pueda manipular un fluido viscoso. En realizaciones preferidas, el polímero de poliestireno se funde en un primer extrusor y la masa fundida se alimenta al cilindro de un segundo extrusor donde se usa para formar el poliol polimérico.

Por "extrusor", se quiere decir un dispositivo que tiene un cilindro alargado, una salida en o cerca de un extremo del cilindro, elementos de mezcla dentro del cilindro alargado y un medio para empujar un material líquido o fundido como esencialmente un gasto tipo pistón por los elementos de mezcla, a y fuera de la salida. Lo más típicamente, el extrusor tendrá uno o más tornillos de rotación, longitudinales situados dentro del cilindro. El tornillo o los tornillos están diseñados típicamente para realizar funciones tanto de empuje como de mezcla, aunque es posible que el tornillo o los tornillos realicen sólo una o la otra de estas funciones y algún otro aparato realiza la otra. Por ejemplo, un cilindro del extrusor puede incluir uno o más tornillos que están diseñados para empujar los materiales por elementos de mezcla estáticos en el caso de que se realice la función de mezcla. Sin embargo, el dispositivo más preferido es un extrusor de un solo tornillo o de dos tornillos en que el tornillo o los tornillos incluyen elementos de mezcla.

En el procedimiento preferido, el extrusor contiene al menos un puerto de inyección dentro de o aguas arriba de la primera sección de mezcla. El estabilizante o mezcla de estabilizante/poliol se introduce en el extrusor en el puerto o en los puertos de inyección y se mezcla con el polímero de poliestireno fundido en la primera sección de mezcla. Es posible mezclar previamente el polímero de poliestireno con el estabilizante o mezcla de estabilizante/poliol e introducir la mezcla en la primera sección de mezcla en el caso de que se mezclen como se describe más adelante.

En el procedimiento preferido, el polímero de poliestireno debería constituir al menos aproximadamente 35% en peso de la mezcla formada en la primera sección de mezcla. Es más preferido que el polímero de poliestireno constituya de aproximadamente 50 a 90% por ciento en peso de la mezcla formada en la primera sección de mezcla. El estabilizante puede constituir de 1 a 35% en peso, preferiblemente de 5 a 25% en peso de la mezcla. El peso del estabilizante en la frase precedente y en cualquier otra parte en la presente memoria, incluye el peso combinado del copolímero del poliol ramificado insaturado, estireno y cualquier comonomero más cualquier portador o portadores que estén presentes en el momento en que se añade el estabilizante (incluso aunque algunos o todos esos portadores se puedan eliminar en una operación posterior). Todo poliol añadido en esta sección no debería constituir preferiblemente más de aproximadamente 25% del peso de la mezcla.

En el procedimiento preferido, las proporciones de los componentes en la primera sección de mezcla dan como resultado típicamente la formación de una fase continua del polímero de poliestireno. El estabilizante puede estar disuelto parcialmente o completamente en el polímero de poliestireno o se puede dispersar como gotitas dentro del polímero de poliestireno. Si hay poliol en la primera sección de mezcla, tiende a formar gotitas dispersadas en la fase de poliestireno, en cuyo caso las moléculas estabilizantes tienden a concentrarse en los límites de las fases del poliol y el poliestireno. Las condiciones de mezcla en la primera sección de mezcla se eligen por lo tanto para dispersar el estabilizante (y poliol si se usa) en el polímero de poliestireno fundido.

La temperatura de la mezcla en la primera sección de mezcla es suficientemente alta para que el polímero de poliestireno permanezca fundido. La mayoría de los polímeros de poliestireno son amorfos, y la temperatura del procedimiento en ese caso está en general por encima de la temperatura de transición vítrea y preferiblemente al menos 15°C, más preferiblemente al menos 25°C, por encima de la temperatura de transición vítrea.

Con frecuencia es ventajoso usar una temperatura tan alta como sea posible en la primera sección de mezcla,

consistente con la estabilidad térmica de los diversos materiales, para reducir la viscosidad de fusión del polímero de poliestireno. Se tienen que evitar las condiciones de temperatura que dan como resultado una degradación significativa de los materiales. Las temperaturas necesarias en cualquier caso determinado dependerán por supuesto de los materiales de partida particulares que se usen. Normalmente es preferible evitar usar una temperatura en exceso de 80°C por encima de la temperatura de fusión cristalina o de transición vítrea del polímero de poliestireno.

Se prefiere calentar previamente el estabilizante (y el poliol que pueda estar presente), antes de introducirlo en la primera sección de mezcla, a una temperatura a o cerca de la temperatura que se desea en la primera sección de mezcla. Esto ayuda a evitar puntos de enfriamiento localizados y evitar que el polímero de poliestireno fundido solidifique localmente.

En el procedimiento preferido, la mezcla resultante de polímero de poliestireno, poliol líquido y estabilizante (si hay) es transportada después a una segunda sección de mezcla, donde se combina con el poliol para formar un poliol polimérico. Se puede añadir estabilizante adicional en esta etapa si se desea. "Transportado" en este contexto significa simplemente que la mezcla se mueve aguas abajo en el extrusor a una zona donde se realiza la segunda etapa de mezcla. Esto se realiza típicamente a través de la operación normal del tornillo o de los tornillos del extrusor, que mueven el material hacia delante a través del extrusor en modo gasto de tipo pistón.

Las relaciones de mezcla en la segunda etapa de mezcla son en general de manera que el poliol polimérico formado allí contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 70% en peso, preferiblemente de 15 a 60% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 25 a 55% en peso de gotitas dispersadas del polímero de poliestireno. El estabilizante puede constituir de 1 a 15 por ciento en peso, preferiblemente de 2 a 10 por ciento en peso e incluso más preferiblemente de 4 a 7 por ciento en peso del poliol polimérico. La fase de poliol líquido puede constituir de 40 a 98 por ciento en peso del poliol polimérico. Preferiblemente, la fase del poliol constituye de 33 a 80% del peso del poliol.

En la segunda sección de mezcla, el polímero de poliestireno se conforma en gotitas que llegan a estar dispersadas en una fase continua del poliol líquido. El estabilizante residirá principalmente en o cerca de la interfase entre la fase del poliol y las gotitas de polímero de poliestireno.

Se somete la mezcla a suficiente cizalla en la segunda sección de mezcla para dispersar el polímero de poliestireno en gotitas discretas del tamaño deseado. En general, el polímero de poliestireno se conforma en gotitas de aproximadamente 100 nanómetros a 100 micrómetros de diámetro. Un tamaño mínimo de partícula preferido es al menos 250 nanómetros. Un tamaño de partícula máximo preferido es 20 micrómetros. Un tamaño de partícula especialmente preferido es de 500 nanómetros a 20 micrómetros.

Las condiciones de temperatura en la segunda sección de mezcla son en general como se describe con respecto a la primera sección de mezcla. Las temperaturas no son necesariamente idénticas en las dos secciones de mezcla, pero lo pueden ser. Como antes, se prefiere calentar previamente el poliol líquido antes de añadirlo a la segunda sección de mezcla para evitar el enfriamiento localizado y la solidificación prematura de las partículas de polímero de poliestireno.

El uso de los términos secciones de mezcla "primera" y "segunda" se usan en la presente memoria sólo para indicar el orden relativo de estas secciones en el procedimiento preferido. No se desea que la descripción de las secciones de mezcla como "primera" y "segunda" excluya la posibilidad de otras etapas de mezcla antes de que se realicen en el procedimiento. También es posible que alguna o las dos etapas de mezcla como se describe se puedan realizar en una serie de dos o más subetapas distintas, en una serie de dos o más secciones distintas de mezcla del extrusor o incluso en múltiples dispositivos.

Debido a que el poliol en muchos casos es un material de relativamente baja viscosidad, normalmente es necesario mantener una presión a la salida en el extrusor para evitar que la fase del poliol se agote en el extrusor antes de que llegue a dispersarse el poliestireno. La presión se mantiene a 500 kPa o mayor, en particular (en el procedimiento preferido) en la segunda sección de mezcla. Una presión preferida es al menos 1.000 kPa. Presiones en exceso de 5.000 kPa ventaja adicional. Una presión de hasta 3.000 kPa es más preferida. La presión en la primera sección de mezcla del procedimiento preferido es en general menos importante, aunque en la mayoría de los casos la presión será la misma que o muy cercana a la de la segunda sección de mezcla.

Debido a que el extrusor funciona en esencialmente gasto tipo pistón, una manera conveniente de controlar la presión en la segunda sección de mezcla (y el extrusor en total), es proporcionar una región de flujo restringido aguas abajo de la segunda sección de mezcla. La región de flujo restringido se localiza convenientemente en o cerca del extremo de la salida del extrusor. El "extremo de la salida" es la porción del extrusor aguas abajo de la segunda sección de mezcla, a través de la cual el producto poliol polimérico se retira del extrusor.

La región de flujo restringido se puede describir en general como una región transversal pequeña a través de la cual el poliol polimérico debe fluir para ser retirado del extrusor. La pequeña sección transversal limita la velocidad a la que puede fluir el poliol polimérico a través a una presión determinada. La restricción de flujo en este punto crea una presión a la salida aguas arriba en la segunda sección de mezcla y en la mayoría de los casos el extrusor completo.

Esta presión es un resultado de la acción de los tornillos u otra fuerza motriz que empuje los materiales a través del extrusor, contra la restricción formada por la pequeña región de sección transversal. Las presiones reales de tratamiento serán una función de la sección transversal de la región, la viscosidad del polioli polimérico y la fuerza aplicada.

5 Un aparato preferido para restringir el flujo del polioli polimérico es un regulador de la presión a la salida. Estos reguladores de la presión a la salida incluyen un conducto o conductos con una sección transversal variable. Funcionan ajustando el área de la sección transversal del conducto o conductos de manera que se mantenga una presión predeterminada aguas arriba del regulador de presión a la salida. Muchos dispositivos de este tipo están comercialmente disponibles, incluyen los vendidos por Fluid Control Systems, Inc., Spartanburg, Carolina del Sur
10 bajo la marca registrada GO Regulators. El regulador de presión a la salida preferido se puede ajustar para proporcionar una presión a la salida predeterminada en la segunda sección de mezcla (y otras porciones del extrusor, si se desea) y tienen un mecanismo de liberación de alta presión que permite que se liberen presiones en exceso si se excede de una presión máxima predeterminada.

15 Después de que se ha dispersado el polímero de poliestireno en el polioli, se enfría el polioli polimérico resultante lo suficiente para solidificar las gotitas de polímero de poliestireno dispersadas para formar partículas. El polioli polimérico se debería agitar hasta que las partículas hayan solidificado, para evitar la aglomeración y/o ensuciamiento del equipo. El tamaño de las partículas resultantes estará muy próximo al de las gotitas antes de que se enfríen, aunque puede haber algunas pequeñas diferencias debido a la expansión o contracción térmica o debido a un cambio de fase en el caso de un polímero cristalino o semicristalino. La etapa de enfriamiento se puede realizar
20 dentro de el extrusor o después de que el polioli polimérico se descargue del extrusor. Si el polioli polimérico se enfría dentro del extrusor, se prefiere enfriarlo antes de que alcance la región de flujo restringido. Esto puede reducir o evitar el ensuciamiento del equipo en esa región del aparato y evitar o reducir que tenga lugar allí la aglomeración de partículas. Alternativamente, el enfriamiento se puede realizar después de que se descarga el polioli polimérico del extrusor, tal como haciéndolo pasar por un intercambiador de calor a favor o en contra del flujo. También es posible
25 enfriar el polioli polimérico en un recipiente de mezcla que funciona a una temperatura baja para enfriar rápidamente la descarga del extrusor.

El polioli polimérico así producido se puede tratar para retirar sustancias volátiles, subproductos de reacción, monómeros no reaccionados y otras impurezas. Si el estabilizante contenía un disolvente que no se hubiera retirado previamente, el disolvente se puede retirar del producto polioli polimérico en esta fase. Esto se hace
30 convenientemente sometiendo el polioli polimérico a calor y/o una presión reducida. Las temperaturas no deberían ser tan altas como para fundir o reblandecer las partículas dispersadas del polímero de poliestireno.

También es posible desvolatilizar el polioli polimérico en una zona de descompresión del extrusor, antes o después de la etapa de enfriamiento.

35 El polioli polimérico es útil para fabricar una amplia variedad de productos de poliuretano y/o poliurea. Los productos de poliuretano y/o poliurea serán en la mayoría de los casos materiales elastómeros que pueden ser no celulares, microcelulares o de espuma. Los poliuretanos se preparan típicamente haciendo reaccionar el polioli polimérico o dispersión con un poliisocianato. El producto polioli polimérico se puede mezclar con uno o más polioles adicionales, incluyendo los tipos descritos anteriormente, para ajustar el contenido en sólidos a un nivel deseado o proporcionar características particulares al poliuretano. La reacción con el poliisocianato se realiza en presencia de un agente
40 formador de burbujas o gas cuando se desea un producto celular. La reacción se puede realizar en un molde cerrado, pero en algunas aplicaciones, tales como espuma en bloque, en general se permite que la mezcla de reacción se enjuague más o menos libremente para formar un material de espuma de baja densidad. En general, se puede usar el polioli polimérico de la invención de la misma manera que los materiales de polioli polimérico convencionales, usando los mismos tipos generales de procedimientos que se usan con los materiales
45 convencionales.

En una realización, el polioli polimérico se mezcla con uno o más polioles adicionales para la producción de espuma de poliuretano en la que el polioli polimérico comprende de 20 a 90 por ciento en peso del polioli polimérico/mezcla de polioli. En realizaciones adicionales el polioli polimérico comprende al menos 25 ó 30 por ciento en peso de la mezcla de polímero/polioli. En otras realizaciones, el polioli polimérico comprenderá menos de 90 o menos de 81 por ciento
50 en peso de la mezcla polioli polimérico/polioli. En general, cuando se produce una espuma flexible o viscoelástica, polioli polimérico se combina con un polioli adicional, tal como polioli, tal polioli tendrá en general una funcionalidad nominal de 2 a 4 y un índice de hidroxilo de 20 a 200.

Generalmente cuando el polioli polimérico se usa en la producción de una espuma rígida o semirígida, el polioli polimérico se combina con un polioli que tiene una funcionalidad nominal de 3 a 8 y un índice de hidroxilo de 250 a
55 800.

Poliisocianatos adecuados incluyen isocianato aromático, cicloalifático y alifático. Poliisocianatos ejemplares incluyen: diisocianato de m-fenileno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolileno, 1,5-diisocianato de naftileno, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluyendo isómeros cis- y/o trans) 2,4-

diisocianato de metoxifenilo, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, 2,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano, un polifenilisocianato de polimetileno (PMDI), 2,4,6-triisocianato de tolueno y 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano. Preferiblemente el poliisocianato es 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, PMDI, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno o mezclas de los mismos. 4,4'-Diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano y mezclas de los mismos se refieren genéricamente como MDI, y se pueden usar todos. 2,4-Diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno y mezclas de los mismos se refieren genéricamente como TD1 y se pueden usar todos.

La cantidad de poliisocianato usada en la fabricación de poliuretano se expresa comúnmente en términos de índice de isocianato, es decir 100 veces la relación de grupos NCO a grupos reactivos isocianato en la mezcla de reacción (incluyendo los proporcionados por agua si se usa como agente formador de burbujas). En la producción de espuma en bloque convencional, el índice de isocianato oscila típicamente de aproximadamente 95 a 140, especialmente de aproximadamente 105 a 115. En espuma en bloque moldeada y de alta resiliencia, el índice de isocianato oscila típicamente de aproximadamente 50 a aproximadamente 150, especialmente de aproximadamente 85 a aproximadamente 110.

Con frecuencia se usa un catalizador para fomentar la reacción de formación de poliuretano. La selección de un envase del catalizador particular puede variar algo con la aplicación particular, el polioliol polimérico o dispersión particular que se use y los demás ingredientes en la formulación. El catalizador puede catalizar la reacción "de gelificación" entre el polioliol o los polioles y el poliisocianato y/o, en muchas formulaciones de espuma de poliuretano, la reacción agua/poliisocianato (formación de burbujas) que genera uniones urea y dióxido de carbono libre para extender la espuma. En la fabricación de espumas sopladas con agua, es típico usar una mezcla de al menos un catalizador que favorezca la reacción de formación de burbujas y al menos otro que favorezca la reacción de gelificación.

Se conoce una amplia variedad de materiales para catalizar reacciones de formación de poliuretano, incluyendo aminas terciarias, fosfinas terciarias, diversos quelatos metálicos, sales de metal ácidas, bases fuertes, diversos alcoholatos y fenolatos de metal y sales de metal de ácidos orgánicos. Los catalizadores de mayor importancia son catalizadores de amina terciaria y catalizadores de organoestaño. Ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobis(2,2,2-octano), bis(dimetilaminoetil) éter, trietilendiamina y dimetilalquilaminas donde el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. Con frecuencia se usan mezclas de estos catalizadores de amina terciaria.

Ejemplos de catalizadores de organoestaño son: cloruro estánnico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, otros compuestos de organoestaño de la fórmula $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, en la que R es alquilo o arilo y n es 0-2 y similares. Generalmente se usan catalizadores de organoestaño junto con uno o más catalizadores de amina terciaria, si es que se usan. Los catalizadores de organoestaño tienden a ser catalizadores de gelificación fuertes, así que se usan preferiblemente en pequeñas cantidades, especialmente en formulaciones de espuma de alta resiliencia. Los catalizadores de organoestaño comercialmente disponibles de interés incluyen catalizadores Dabco™ T-9 y T-95 (las dos composiciones de octoato estannoso disponibles en Air Products and Chemicals).

Los catalizadores se usan típicamente en pequeñas cantidades, por ejemplo, empleándose cada catalizador en de aproximadamente 0,0015 a aproximadamente 5% en peso del polioliol de alto peso equivalente.

Cuando se forma una espuma, la reacción del poliisocianato y el componente polioliol se realiza en presencia de un agente formador de burbujas. Los agentes formadores de burbujas adecuados incluyen agentes formadores de burbujas físicos tales como diversos clorofluorocarbonos de baja ebullición, fluorocarbonos, hidrocarburos y similares. Se prefieren fluorocarbonos e hidrocarburos con potenciales de calentamiento global y reducción del ozono bajos o cero entre los agentes formadores de burbujas físicos. Los agentes formadores de burbujas químicos que se descomponen o reaccionan en las condiciones de la reacción de formación de poliuretano también son útiles. Con mucho el agente formador de burbujas químico más preferido es agua, que reacciona con grupos isocianato para liberar dióxido de carbono y formar uniones urea. El agua se usa preferiblemente como el único agente formador de burbujas, en cuyo caso aproximadamente 1 a aproximadamente 7, especialmente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5, partes en peso de agua se usan típicamente por 100 partes en peso de polioliol de alto peso equivalente. También se puede usar agua junto con un agente formador de burbujas físico, particularmente un agente formador de burbujas fluorocarbonado o hidrocarbonado. Además, se puede usar un gas tal como dióxido de carbono, aire, nitrógeno o argón como agente formador de burbujas en un procedimiento de formación de espuma. También se puede usar dióxido de carbono como un líquido o como un fluido supercrítico.

También se usa un tensioactivo cuando se prepara una espuma de poliuretano. Se puede usar una amplia variedad de tensioactivos de silicona como se usan comúnmente en la fabricación de espumas de poliuretano en la fabricación de las espumas con los polioles poliméricos o dispersiones de esta invención. Ejemplos de tales tensioactivos de silicona están comercialmente disponibles bajo las marcas comerciales Tegostab™ (Th.

Goldschmidt and Co.), Niax™ (GE OSi Silicones) y Dabco™ (Air Products and Chemicals).

Además de los componentes anteriores, la formulación de poliuretano puede contener otros diversos ingredientes opcionales tales como abridores de celda; cargas tales como carbonato de calcio; pigmentos y colorantes tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de humo; agentes de refuerzo tales como fibra de vidrio, fibras de carbono, escamas de vidrio, mica, talco y similares; biocidas; conservantes; antioxidantes; retardantes de llama y similares.

En general, una espuma de poliuretano se prepara por mezcla del poliisocianato y polioliol polimérico en presencia del agente formador de burbujas, tensioactivo, catalizador(es) y otros ingredientes opcionales como se desee, en condiciones de manera que el poliisocianato y el polioliol reaccionen para formar un poliuretano y/o polímero de poliurea al tiempo que el agente formador de burbujas genera un gas que extiende la mezcla de reacción. La espuma se puede formar mediante el denominado método de prepolímero (como se describe en la Patente de EE.UU. N° 4.390.645, por ejemplo), en que se hace reaccionar primero un exceso estequiométrico del poliisocianato con el polioliol o los polioliols de alto peso equivalente para formar un prepolímero, que se hace reaccionar en una segunda etapa con un extendedor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. Los métodos de formación de espuma (como se describe en las Patentes de EE.UU. Nos. 3.755.212; 3.849.156 y 3.821.130, por ejemplo), también son adecuados. Se prefieren métodos únicos (tal como se describe en la Patente de EE.UU. N° 2.866.744). En tales métodos únicos, el poliisocianato y todos los componentes reactivos de poliisocianato se llevan juntos simultáneamente y causan la reacción. Tres métodos únicos ampliamente usados que son adecuados para uso en esta invención incluyen procedimientos de espuma en bloque, procedimientos de espuma en bloque de alta resiliencia y métodos de espuma moldeados.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se desea que limiten el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique de otro modo.

Ejemplos 1-13

Un polioliol iniciado con sorbitol, de peso molecular 12.000, se hace reaccionar con isocianato de m-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI) a una relación molar 1:0,45. Esta reacción introduce un polioliol protegido con TMI con insaturación de vinilo terminal en aproximadamente 40% de las moléculas de polioliol. El producto es una mezcla de aproximadamente 60% del polioliol ramificado de partida y 40% de las moléculas de polioliol protegidas con TMI. Las moléculas protegidas con TMI contienen aproximadamente 5 grupos hidroxilo/molécula. Este producto de reacción se usa para fabricar estabilizantes 1-13 que usan el siguiente método general.

Se copolimeriza la mezcla de polioliol protegido con TMI con estireno en presencia de portador adicional como sigue: La mezcla de polioliol protegido con TMI y portador adicional, como se indica en la Tabla 1, se cargan en un matraz redondo de 1 litro con calentamiento eléctrico, condensador a reflujo y agitador superior y se calienta a 125°C. Una mezcla de estireno, 0,1 partes de un iniciador de radicales libres de tipo azo y 0,1 partes de un agente de transferencia de cadena de mercaptano se alimenta durante un periodo de 120 minutos... Después de que se completa la alimentación, la mezcla se mantiene a 125 °C durante 30 minutos y se introduce una cantidad adicional de 0,1% en peso del iniciador de tipo azo. Después se mantiene la temperatura a 125°C durante otros 40 minutos, tiempo después del cual se enfría el producto de reacción a temperatura normal con agitación. El producto resultante es una mezcla de un copolímero de estireno y el polioliol protegido con TMI en el portador. Las relaciones de materiales de partida son como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1

Ej. N°	Componente (partes en Peso)				
	Estireno	Poliol Protegido con TMI	Portador		
			Poliol de Partida Ramificado		Tolueno
			De Reacción de Protección	Adicional	
1	15	10	15	0	60
2	15	10	15	30	30
3	10	10	15	60	0
4	17,5	9	13,5	15	45
5	17,5	9	13,5	45	15
6	20	8	12	0	60

Ej. N°	Componente (partes en Peso)				
	Estireno	Poliol Protegido con TMI	Portador		
			Poliol de Partida Ramificado		Tolueno
			<u>De Reacción de Protección</u>	<u>Adicional</u>	
7	20	8	12	30	30
8	20	8	12	60	0
9	22,5	7	10,5	15	45
10	22,5	7	10,5	45	15
11	25	6	9	0	60
12	25	6	9	30	30
13	25	6	9	60	0

La capacidad del estabilizante de los ejemplos 1-13 para estabilizar partículas de poliestireno en un polirol de poliéter se evalúa como sigue:

Se mezclan 30 partes de poliestireno (índice de flujo de fusión de 39 g/10 minutos a 200°C, 5 kg, M_p 145.000 Da.), 10 partes de un estabilizante de la Tabla 1 y 60 partes de un copolímero aleatorio trifuncional de peso molecular 3.000 de 11% de óxido de etileno y 89% de óxido de propileno) en un reactor de acero inoxidable de 500 ml, provisto de un diluidor de turbina Cowles a 262 rad/s (2.500 rpm). La mezcla se realiza a 190°C en atmósfera de nitrógeno durante 40 minutos. Después se enfría la dispersión resultante con agitación constante a una temperatura muy por debajo de T_g del polímero de poliestireno (80°C). Se mide el tamaño de las partículas y sirve como indicación de la actividad del estabilizante en este sistema particular.

Tabla 2

Estabilizante del Ejemplo N°	Tamaño de Partícula
	Tamaño de Part. D[3,2] micrómetro
1	grande
2	grande
3	38
4	grande
5	42
6	grande
7	81
8	14
9	79
10	38
11	grande
12	66
13	9

Los resultados de la Tabla 2 indican que los diversos estabilizantes presentan diferentes capacidades para estabilizar las partículas en este sistema particular. Se indican algunas tendencias generales. Los estabilizantes que usan mayores proporciones del polirol ramificado de partida como portador tienden a proporcionar mejores resultados. Esto se ve por comparación de los resultados del Ejemplo 3 con los de los Ejemplos 1 y 2, Ejemplo 5 con Ejemplo 4, Ejemplos 7 y 8 con Ejemplo 6, y los Ejemplos 12 y 13 con Ejemplo 11. Además, los estabilizantes que tienen un 70% o más en peso de unidades de estireno en el copolímero también tienden a realizar mejor. Esto se

puede ver por comparación, por ejemplo, de los Ejemplos 8 y 13 con Ejemplo 3.

Ejemplo 14

Se funde poliestireno (Styron PS640, de The Dow Chemical Company) en un extrusor de un solo tornillo a 210°C y se alimentó de manera continua en un extremo de un extrusor de doble tornillo de co-rotación Clextral de 25 mm con una relación longitud/diámetro de 38. El extrusor de doble tornillo incluye, por orden una primera sección de mezcla, que se mantiene a una temperatura fijada de 200°C, una segunda sección de mezcla, que se mantiene a una temperatura fijada de 190°C y una sección de enfriamiento con una temperatura fijada de 180°C. El extremo de la salida del extrusor de doble tornillo está provisto de regulador de presión a la salida (GO BP-60 de Fluid Control Systems, Inc., Spartanburg, Carolina del Sur), que, junto con la acción de los tornillos, crea y mantiene una presión de 1.000-2.000 kPa en el extrusor de doble tornillo.

Una mezcla del estabilizante del Ejemplo 3 un copolímero aleatorio trifuncional de peso molecular 3.000 de 11% de óxido de etileno y 89% de óxido de propileno se alimenta al extrusor de doble tornillo al comienzo de la sección de mezcla. La velocidad de la alimentación es suficiente para proporcionar de 4 a 7 por ciento en peso del estabilizante, basado en el peso del producto de poliol polimérico final. El poliestireno y la mezcla de poliol/estabilizante se mezclan por la acción de los tornillos de rotación y se mueve abajo del cilindro del extrusor, donde se mide un poliol de más del peso molecular 3.000, a una velocidad suficiente para producir un poliol polimérico con 35-40% de partículas de poliestireno dispersadas. Los materiales se mezclan y se cizallan en la segunda sección de mezcla para conformar el poliestireno en gotitas dispersadas en una fase de poliol continua. La dispersión resultante se hace pasar después por una sección de enfriamiento y después por el área de sección transversal restringida proporcionada por el regulador de presión a la salida y fuera del extrusor en un tanque agitado donde se enfría con agitación. Las partículas de poliestireno dispersadas solidifican en el tanque agitado para formar el poliol polimérico. El poliol polimérico resultante presentó un tamaño medio de partícula en volumen de 7,9 micrómetros (cuando se mide con un instrumento de medida de tamaño de partícula Coulter LS230), 35% en peso de sólidos y una viscosidad de 6.350 mPa.s.

Ejemplos 15-18

Se prepara un poliol polimérico dispersado de manera mecánica (mCPP) alimentando estabilizador, poliol y granulados de poliestireno en un extrusor ZSK-25. (Extrusor de doble tornillo, diámetro del tornillo 25 mm). El poliol y el estabilizador se alimentan por conductos calentados separados y se alimentan granulados de poliestireno desde una tolva. Los granulados de poliestireno (Styron 640) se alimentan al cilindro del extrusor (calentado a 200°C y rotando a 52 rad/s (500 rpm)) a una velocidad de 2,1 kg/h. A aprox. un tercio de la longitud del cilindro del extrusor, se alimenta estabilizador, preparado como para el ejemplo 8, a 2,1 kg/h y 90°C. Se diluye la dispersión formada con un poliol protegido con polioxipropileno-polioxietileno iniciado con glicerina (poliol VORANOL™ CP 4735 disponible en The Dow Chemical Company), se inyecta a una velocidad de 2,8 kg/h a 160 °C a aprox. dos tercios de la longitud del cilindro del extrusor. El producto poliol copolimérico sale de la boquilla del extrusor a 7 kg/h y se recoge por la sección de manipulación del producto y se enfría por debajo de la temperatura ambiente mientras se agita. Las dispersiones son estables durante periodos de tiempo prolongados.

Las características del poliol polimérico son: 35,9% en peso de sólidos, tamaño medio de partícula 4,0 – 4,5 µm y viscosidad de 7.400 mPa.s a 25°C.

Se fabrican espumas de poliuretano en la mesa de trabajo usando un procedimiento de mezcla a mano y mezclas basadas en aproximadamente 200 gramos de poliol. Inicialmente se pesan polioles, agua, catalizadores y tensioactivos en una copa de plástico. Para evitar el riesgo de hidrólisis, se añade el catalizador de estaño justo antes de mezclar los componentes durante 30 segundos a 209 rad/s (2.000 RPM). Inmediatamente después de añadir la cantidad de isocianato deseada, se mezcló la mezcla durante 5 segundos y se vertieron después los agentes reaccionantes en una caja de cartón de 20 x 20 x 20 cm y se dejó subir libremente. Todos los productos estaban a 25°C.

Se curó la espuma a temperatura ambiente durante al menos 48 horas antes de ensayar las propiedades. El ensayo de la espuma se realizó según los siguientes métodos de ensayo.

Ensayo	Procedimiento	Unidad
Densidad	ASTM D 3574-95	Kg/m3
Flujo de aire	ASTM D 3574-95	cfm (pie cúbico por minuto)
Dureza CFD	Peugeot D 41-1003-86	KPa
Resiliencia	ASTM D 3574-95	%
Deformación permanente por compresión	ASTM D 3574-95	% CD (Bajo flexión)

La formulación y las propiedades de la espuma producida usando polioles poliméricos de la presente invención se proporcionan en la Tabla 3. Las formulaciones y propiedades de espumas comparables se proporcionan en la Tabla 4. En las tablas se usan los siguientes componentes.

5 Poliol SPECFLEX™ NC 632 es un polioxipropileno-polioxietileno poliol iniciado con sorbitol/glicerina con un índice de hidroxilo de aproximadamente 32,5 disponible en The Dow Chemical Company (TDCC). Poliol SPECFLEX™ NC 700 es un copolímero poliol con un contenido en sólidos de aproximadamente 40% disponible en TDCC. Specflex es una marca registrada de TDCC.

10 DEOE es dietanolamina. DABCO™ 33LV, NIAx™ A-I y NIAx™ A-300 son catalizadores de amina. TEGOSTAB B-8715LF y TEGOSTAB B-8719 LF son tensioactivos de silicona. El isocianato usado es una mezcla de 20% de diisocianato de difenilmetano polimérico (pMDI) y 80% de diisocianato de tolueno, disponible como SPECFLEX™ TM 20 de TDCC.

Tabla 3

	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Specflex NC 632	67	56	44	56
mCPP	33	44	56	44
Agua	3,0	3,0	3,0	3,0
DEOA 99%	0,7	0,7	0,7	0,7
Dabco 33 LV	0,3	0,3	0,3	0,3
Niax A-I	0,05	0,05	0,05	0,06
Niax A-300	0,1	0,1	0,1	0,1
Tegostab B-8715 LF	0,5	0,5	0,5	0,5
TegostabB-8719LF	0,2	0,2	0,2	0,2
Índice de Isocianato	100	100	100	100
Tiempo de salida del molde (s)	33	34	32	Subida libre
Tiempo de desmoldeo (min)	5	5	5	
Peso parte (g)	426	425	433	
Comentarios	BIEN	BIEN	BIEN	Buena espuma
				Curada 5' a 120 grados C
Densidad del núcleo	44,1	42,8	45,1	32,7
CFD 50% (KPa)	6,6	7,1	9,1	3,3
Flujo de aire (m ³ /h (cfm))	7,0 (4,1)	6,3 (3,7)	4,9 (2,9)	6,5 (3,8)
Resiliencia ASTM %	66	66	61	60
CS 50% (% CD)	9,5	10,3	11,4	
CS 75% (%CD)	7,8	8,1	9,8	
% piel CS Húmedo 70%	19,9	23,3	26,0	
Tensión de Tracción (KPa)	128	119	135	
Elongación (%)	93	85	80	

Tabla 4

	C1	C2	C3	C4
Specflex NC 632	70	60	50	50
Specflex NC 700	30	40	50	50
Agua	3,0	3,0	3,0	3,0
DEOA 99 %	0,7	0,7	0,7	0,7
Dabco 33 LV	0,3	0,3	0,3	0,3
Niax A-1	0,05	0,05	0,05	0,05
Niax A-300	0,1	0,1	0,1	0,1
Tegostab B-8715 LF	0,5	1,0	1,0	0,5
TegostabB-8719LF	0,2	0,6	0,6	0,2
Indice de isocianato	100	100	100	100
Tiempo de salida del molde (s)	37	36	35	
Tiempo de desmoldeo (min)	4	4	4	
Peso parte (g)	435	458	456	
Comentarios	Células grandes	BIEN	BIEN	Esponja
Densidad del núcleo	44,7	46,6	46,8	
CFD 50% (KPa)	6,5	8,4	8,8	
Flujo de aire (m ³ /h (cfm))	6,8 (4,0)	4,8 (2,8)	4,1 (2,4)	
Resiliencia ASTM %	65	62	62	
CS 50% (% CD)	8,4	8,9	10,3	
CS 75% (%CD)	6,8	7,9	8,4	
% piel CS Húmedo 70%	12,0	22,8	24,5	
Tensión de Tracción (KPa)	152	173	195	
Elongación (%)	98	92	98	

Los resultados indican que los polioles poliméricos de la presente invención proporcionan dureza aumentada con mayores cantidades de sólidos, comparable con controles basados en un poliol polimérico comercial basado en polimerización in-situ.

- 5 Inesperadamente los polioles poliméricos de la presente invención requieren menos tensioactivo de silicona que el control. Además, las espumas producidas usando los polioles poliméricos de la presente invención proporcionan espuma con buenas propiedades físicas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un poliol polimérico, que comprende (a) mezclar un polímero de poliestireno termoplástico fundido con un poliol líquido en presencia de un estabilizante en condiciones suficientes para dispersar el polímero de poliestireno en forma de gotitas dentro de una fase continua del poliol líquido y (b) enfriar el poliol polimérico para solidificar el polímero de poliestireno,
 5 en el que el estabilizante incluye un copolímero de (1) de 10 a 70% en peso de un poliol ramificado que presenta un peso molecular de 4.000 a 20.000, de 0,2 a 1,2 grupos etilénicamente insaturados, polimerizables, por molécula y de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula con (2) de 30 a 90% en peso de estireno o una mezcla de estireno y otro u otros monómeros más de bajo peso molecular.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, en el que el estabilizante incluye un copolímero de (1) de 10 a 40% en peso de un poliol ramificado con un peso molecular de 4.000 a 20.000, de 0,2 a 1,2 grupos polimerizables etilénicamente insaturados por molécula y de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula con (2) de 50 a 90% en peso de estireno o una mezcla de estireno y otro u otros monómeros más de bajo peso molecular.
- 15 3. El método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el estabilizante incluye además un portador en que se mezcla o se dispersa el copolímero.
4. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que el estabilizante es el producto de reacción de una mezcla que contiene:
 - a) de 5 a 15 por ciento en peso del poliol ramificado etilénicamente insaturado ;
 - b) de 15 a 35 por ciento en peso de estireno o una mezcla de estireno y otro u otros monómeros más con un
 20 peso molecular de 250 o menos;
 - c) de 20 a 80 por ciento en peso del poliol ramificado de partida y/o al menos otro poliol y
 - d) de 0 a 50% en peso de un disolvente no poliol con un peso molecular de aproximadamente 250 o menos.
5. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que el estabilizante es el producto de reacción de una mezcla que contiene:
 - a) de 5 a 12 por ciento en peso del poliol ramificado etilénicamente insaturado;
 - b) de 18 a 30 por ciento en peso de estireno o una mezcla de estireno y otro u otros monómeros más con un
 25 peso molecular de 250 o menos;
 - c) de 25 a 77 por ciento en peso del poliol ramificado de partida y/o al menos otro poliol con un peso equivalente de hidroxilo de 300 a 2.000 y
 - d) de 0 a 48% en peso de un disolvente no poliol con un peso molecular de aproximadamente 250 o menos.
 30
6. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que el estabilizante es el producto de reacción de una mezcla que contiene:
 - a) de 5 a 10 por ciento en peso del poliol ramificado etilénicamente insaturado;
 - b) de 20 a 30 por ciento en peso de estireno;
 - c) de 40 a 75 por ciento en peso del poliol ramificado de partida y
 35
 - d) de 0 a 35% en peso de un disolvente no poliol con un peso molecular de 250 o menos.
7. Un copolímero de (1) de 10 a 70% en peso de un poliol ramificado que presenta un peso molecular de 4.000 a 20.000, de 0,4 a 1,2 grupos polimerizables, etilénicamente polimerizables, por molécula y de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula con (2) de 30 a 90% en peso de estireno o una mezcla de estireno y otro u otros monómeros más de bajo peso molecular.
 40
8. El copolímero según la reivindicación 7, que presenta un peso molecular de 20.000 a 300.000.
9. El copolímero según la reivindicación 7 u 8, que contiene de 1 a 5 unidades repetitivas de poliol ramificadas.
10. Una mezcla de 20 a 80% de A) el copolímero según la reivindicación 10 en B) de 80 a 20% de uno o más
 45 portadores.