

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 055**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/67** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/78** (2006.01)

**C08G 18/81** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2007 E 07022586 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **11.06.2008 EP 1930356**

54 Título: **Estabilizadores modificados con alofanato y los polioles poliméricos preparados a partir de estos estabilizadores**

30 Prioridad:

**04.12.2006 US 633401**

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

**07.02.2013**

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE LLC (100.0%)  
100 BAYER ROAD  
PITTSBURGH, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**ADKINS, RICK L.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 395 055 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

Estabilizadores modificados con alofanato y los polioles poliméricos preparados a partir de estos estabilizadores

5 La presente invención se refiere a macrómeros etilénicamente insaturados preparados a partir de isocianatos modificados con alofanato que contienen estabilizadores pre-formados, con insaturación reactiva, preparados a partir de estos nuevos macrómeros etilénicamente insaturados, a polioles poliméricos preparados a partir de los macrómeros y a los estabilizadores preformados, y a procedimientos de preparación de estas composiciones.

10 Los diisocianatos de difenilmetano modificados con alofanato y sus prepolímeros son conocidos y se describen, por ejemplo, en las patentes US 5.319.053, 5.319.054, 5.440.003, 5.663.272 y 5.686.042. La patente US 5.319.053 divulga un procedimiento de preparación de isocianatos MDI modificados con alofanato, líquidos, estables y prepolímeros de estos isocianatos MDI modificados con alofanato. Este procedimiento comprende hacer reaccionar una composición de isómero de MDI específico con un alcohol alifático que contiene entre 1 y 36 átomos de carbono para obtener un MDI modificado con alofanato que tiene un contenido de grupos NCO del 12 al 32,5%.

15 Varios MDIs modificados con alofanato, prepolímeros y otras modificaciones de los mismos, y procedimientos para su preparación, y que pueden ser usados en diversos usos finales tales como, por ejemplo, calzado y espumas flexibles, tal como se conoce y se describe, por ejemplo, en las patentes US 5.567.793, 5.663.272, 5.686.042, 5.821.275, 5.874.485 y 6.271.279 y en el documento EP 641.812.

20 Una serie de procedimientos para inducir insaturación reactiva en un polioliol, formando, de esta manera, un macrómero, son conocidos en la técnica. La patente US 6.013.731 enseña varias técnicas, incluyendo la reacción de un polioliol con isocianatos insaturados (tales como metacrilato de isocianatoetilo (IEM) o  $\alpha,\alpha$ -dimetil metaisopropenil bencilisocianato (es decir, TMI)), o la reacción de un polioliol con ácido maleico o anhídrido maleico, seguido de isomerización del enlace maleato al enlace fumarato más reactivo. Un macrómero preparado mediante transesterificación de un vinilalkoxi silano con un polioliol ha sido divulgado en el documento EP 0.162.589.

25 Se define un estabilizador preformado como un producto intermedio obtenido haciendo reaccionar un macrómero que contiene insaturación reactiva (por ejemplo acrilato, metacrilato, maleato, etc.) con monómeros (por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo, etc.), opcionalmente en un diluyente o un disolvente (por ejemplo, metanol, isopropanol, tolueno, etilbenceno, polioles de poliéter, etc.) para obtener una dispersión de copolímero que tiene, por ejemplo, un bajo contenido de sólidos (por ejemplo <20%), o injertos solubles, etc.).

30 Un estabilizador preformado (PFS) es particularmente útil para preparar un polioliol polimérico que tiene una viscosidad más baja a un alto contenido de sólidos. En los procedimientos de estabilizador pre-formado, un macrómero se hace reaccionar con monómeros para formar un copolímero compuesto de macrómero y monómeros. Estos copolímeros, que comprenden un macrómero y monómeros, se denominan habitualmente estabilizadores preformados (PFS). Las condiciones de reacción pueden ser controladas de manera que una parte del co-polímero se precipita de la solución para formar un sólido. En muchas aplicaciones, se obtiene una dispersión que tiene un bajo contenido de sólidos (por ejemplo, del 3 al 15% en peso). Preferentemente, las condiciones de reacción se controlan de manera que el tamaño de partícula sea pequeño, permitiendo, de esta manera, que las partículas funcionen como "semillas" en la reacción de polioliol polimérico.

35 Los estabilizadores preformados de la patente US 5.196.476 se preparan polimerizando un macrómero y uno o más monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un iniciador de polimerización de radicales libres y un diluyente líquido en el que el estabilizador preformado es esencialmente insoluble. El documento EP 0.786.480 divulga un procedimiento de preparación de un estabilizador preformado mediante polimerización, en presencia de un iniciador de radicales libres, del 5 al 40% en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un polioliol líquido que comprende al menos el 30% en peso (en base al peso total del polioliol) de un polioliol acoplado que puede contener insaturación inducida. Estos estabilizadores preformados pueden usarse para preparar polioles poliméricos que son estables y tienen una distribución estrecha de tamaños de partícula. El polioliol acoplado es necesario para conseguir un tamaño de partícula pequeño en el estabilizador preformado, que varía, preferentemente, de 0,1 a 0,7 micrómetros. Las patentes US 6.013.731 y 5.990.185 divulgan también composiciones de estabilizadores preformados que comprenden el producto de reacción de un polioliol, un macrómero, al menos un monómero etilénicamente insaturado y un iniciador de polimerización de radicales libres.

40 Se conoce que las moléculas grandes y voluminosas son macrómeros eficaces, ya que puede usarse menos material para estabilizar estéricamente las partículas. Véase, por ejemplo, el documento EP 0786480. Generalmente, esto se debe al hecho de que un polímero altamente ramificado tiene un volumen excluido considerablemente mayor que una molécula lineal (tal como, por ejemplo, un monol) y, por lo tanto, se necesita una cantidad menor del polímero ramificado. La patente US 5.196.476 divulga que las funcionalidades de 2 o más altas y, preferentemente, de 3 y más altas, son adecuadas para preparar macrómeros. El documento EP 0.162.589 y la patente US 5.990.185 describen un macrómero, y polioles poliméricos preparados a partir del mismo, en el que el macrómero se prepara mediante

55

transesterificación de un vinil alcoxisilano con un poliol. También se conoce el acoplamiento de polioles multifuncionales con poliisocianatos y se describe en el campo de los polioles poliméricos como un medio adecuado para aumentar el peso molecular del macrómero. El documento EP 0786480 divulga un procedimiento de preparación de un estabilizador preformado en el que el poliol líquido comprende al menos el 30% de poliol acoplado. Tal como se describe en dicho documento, una alta concentración de poliol acoplado es útil para obtener partículas con un tamaño de partícula pequeño en el estabilizador preformado (PFS) y la inducción de insaturación reactiva en un poliol acoplado es un medio útil para incorporar poliol acoplado en las partículas. La patente US 6.013.731 describe la mejora de la estabilidad de la dispersión mediante el acoplamiento de polioles de alto peso molecular para formar un producto con un peso molecular todavía más alto. También se describen en dicho documento macrómeros preparados a partir de polioles con baja insaturación intrínseca ( $< 0,020$  meq/gramo). Esta patente divulga además que dichos polioles tienen una baja concentración de monoles oxialquilados, que contienen insaturación alílica y, por lo tanto, son ventajosos ya que la alta concentración de monoles presentes en los polioles convencionales reduce la funcionalidad promedio del poliol.

Los macrómeros basados en polioles multifuncionales y que tienen múltiples sitios de insaturación reactiva se describen en la patente US 5.196.476. Tal como se describe en dicha patente, hay un límite superior para la concentración de insaturación cuando se preparan macrómeros mediante la ruta de anhídrido maleico. Si la relación de moles de insaturación por mol de poliol es demasiado alta, entonces hay una mayor probabilidad de que se formen especies que tengan más de un doble enlace por molécula. Típicamente, la patente US 5.196.476 emplea de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 moles y, preferentemente, de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,1 moles, del compuesto insaturado reactivo por cada mol de aducto de poliol alcoxilado.

La patente US 5.854.386 divulga estabilizadores para polioles poliméricos que contienen tanto funcionalidad hidroxilo como funcionalidad de insaturación. Estos se preparan mediante oxialquilación de un monómero insaturado que tiene al menos un hidrógeno oxialquilable en presencia de una cantidad eficaz de un catalizador de DMC y, opcionalmente, en presencia de un inhibidor de polimerización de radiales libres. Preferentemente, estos estabilizadores corresponden a mezclas que contienen una o más de las dos fórmulas:  $R[-(R^2-O)_nH]_o$  o  $R-(X-\{(R^2-O)_nH\}_m)_o$ , en las que: o es un número entero entre 1 y 8, n es un número entero cuyo valor medio es tal que el producto n. o es de 10 a 500;  $R^2$  es alquileo o alquileo sustituido, X es un grupo de enlace; y R es un hidrocarburo  $C_{2-30}$  que contiene al menos un sitio de insaturación etilénica o etilínica (acetilénica), sustituido opcionalmente por grupos no reactivos y que contiene, opcionalmente, heteroátomos entremezclados. R puede ser alifático, cicloalifático, aromático, arilalifático, heteroaromático, etc., con la condición de que cuando R es aromático o heteroaromático, la estructura del anillo aromático está sustituida por al menos un grupo etilénico o etilínico, que contiene radicales.

El documento WO 2006/069690 A se refiere a compuestos endurecibles por radiación, a procedimientos para su producción y a su uso, además de a materiales de revestimiento resistentes al rayado que contienen dichos compuestos.

El documento WO 00/39183 A se refiere a compuestos que comprenden grupos isocianato o grupos isocianato protegidos, grupos alofanato y dobles enlaces covalentes C-C polimerizables radicalmente, en los que los dobles enlaces covalentes C-C están activados por un grupo carbonilo unido directamente a los mismos o por un átomo de O en cualquiera de las funciones (dobles enlaces covalentes activados), derivados a partir de poliisocianatos y alcoholes A que, además del grupo alcohol, exhiben otro doble enlace covalente activado (compuestos (I)). La invención se refiere también a preparaciones endurecibles por radiación y a agentes de revestimiento que contienen compuestos (I), a procedimientos de revestimiento que usan estas sustancias y a artículos revestidos producidos según estos procedimientos. La invención se refiere además al uso de los compuestos (I) en materiales endurecibles por radiación, tal como en materiales de moldeo, materiales dentales, materiales compuestos, sellantes, adhesivos, cargas, tintas de impresión, en materiales fotoestructurables, tales como barniz protector, resina fotosensible, placas de impresión fotopoliméricas y resinas estereolitográficas.

El documento WO 2008/043722 A se refiere a compuestos curables por radiación, a procedimientos para su preparación, a su uso y a materiales de revestimiento con alta resistencia al rayado que los comprenden.

Hay una necesidad continua de nuevos macrómeros y nuevos estabilizadores preformados para mejorar adicionalmente las propiedades y las características de los polioles poliméricos preparados a partir de estos macrómeros y estabilizadores preformados. Aunque se conocen numerosos macrómeros y estabilizadores preformados, éstos no han sido preparados anteriormente a partir del producto de reacción de diisocianatos modificados con alofanato que contienen insaturación etilénica con polioles de poliéter que tienen índices de OH de 10 a 300 y una funcionalidad de 4 a 15.

La presente invención se refiere a macrómeros etilénicamente insaturados que comprenden el producto de reacción de (a) un diisocianato modificado con alofanato que tiene un contenido de grupos NCO del 9% al 48%, que contiene insaturación etilénica, con (b) un poliol de poliéter que tiene un índice de OH de 10 a 300 y una funcionalidad de 4 a 15, opcionalmente, en presencia de (c) uno o más catalizadores de uretano. El diisocianato modificado con alofanato

comprende el producto de reacción de (1) un diisocianato, y (2) al menos un compuesto de alcohol etilénicamente insaturado, en presencia de (3) al menos un inhibidor de radicales que no contiene grupos reactivos con NCO, y (4) al menos un catalizador de alofanato.

5 La presente invención se refiere también a estabilizadores preformados que comprenden el producto de polimerización de radicales libres de (A) estos nuevos macrómeros etilénicamente insaturados descritos en la presente memoria, con (B) al menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de (C) al menos un iniciador de polimerización de radicales libres y, opcionalmente, (D) un diluyente líquido y, opcionalmente, (E) un agente de transferencia de cadena.

10 La presente invención se refiere también a polioles poliméricos que comprenden el producto de reacción de (I) un polioli base que tiene un índice de hidroxilo de 10 a 1.900, una funcionalidad de 1 a 10, y un peso equivalente de 30 a 900, (II) los nuevos macrómeros etilénicamente insaturados descritos en la presente memoria o el estabilizador preformado preparado a partir de estos macrómeros etilénicamente insaturados, y (iii) al menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de (IV) al menos un iniciador de polimerización de radicales libres y, opcionalmente, (V) un agente de transferencia de cadena.

15 La presente invención se refiere también a procedimientos de preparación de estos nuevos macrómeros etilénicamente insaturados, estabilizadores preformados y polioles poliméricos. Otro aspecto de la presente invención se refiere a espumas preparadas a partir de estos polioles poliméricos, y a un procedimiento para la fabricación de estas espumas.

20 Los macrómeros etilénicamente insaturados de la invención incluyen aquellos compuestos que comprenden el producto de reacción de (a) diisocianatos modificados con alofanato, líquidos, estables al almacenamiento, que se caracterizan, típicamente, por un contenido de grupos NCO de al menos 9% de NCO y, preferentemente, de al menos el 13% de NCO y, más preferentemente, de al menos el 16% de NCO. Estos diisocianatos modificados con alofanato, líquidos, se caracterizan también, típicamente, por un contenido de grupos NCO menor o igual al 48% de NCO, preferentemente, menor o igual al 38% de NCO y, más preferentemente, menor o igual al 29% de NCO. Los diisocianatos modificados líquidos pueden tener también un contenido de grupos NCO incluido en el intervalo entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive. Por ejemplo, los diisocianatos líquidos pueden tener un contenido de grupos NCO del 9% en peso de NCO al 48% en peso de NCO, preferentemente del 13% en peso de NCO al 38% en peso de NCO y, más preferentemente, del 16% NCO en peso al 29% en peso de NCO.

30 Según la presente invención, los diisocianatos adecuados a ser usados como componente (1) en los diisocianatos modificados con alofanato (a) de la invención incluyen, por ejemplo, los poliisocianatos y diisocianatos monoméricos conocidos. Los diversos diisocianatos monoméricos pueden ser representados por la fórmula  $R(NCO)_2$  en la que R representa un grupo orgánico obtenido eliminando los grupos isocianato de un diisocianato orgánico que tiene un peso molecular de 56 a 1.000, preferentemente de 76 a 400. Los diisocianatos preferentes para el procedimiento según la invención son los representados por la fórmula anterior, en la que R representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático divalente que tiene de 6 a 13 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aralifático divalente que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático divalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono. Los diisocianatos monoméricos preferentes son aquellos en los que R representa un grupo hidrocarburo aromático.

40 Los ejemplos de diisocianatos orgánicos adecuados incluyen diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, ciclohexano 1,3- y -1,4- diisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometil ciclopentano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), bis(4-isocianatociclohexil)metano, diisocianato de 2,4'-dicrolohexilmetano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, bis (4-isocianato-3-metilciclohexil) metano, diisocianato de  $\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y/o -1,4-xilileno, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometil ciclohexano, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-hexahidrotolueno, diisocianato de 1,3- y/o 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno, diisocianato de, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,5-naftaleno y sus mezclas. Pueden usarse también poliisocianatos aromáticos que contienen 3 o más grupos isocianato, tales como triisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano y polimetilen poli (fenilisocianatos) obtenidos mediante fosgenación de condensados de anilina/formaldehído .

50 Los di- y/o poliisocianatos adecuados según la presente invención tienen, típicamente, contenidos de grupos NCO del 25 al 60%. Estos di- y/o poliisocianatos tienen, típicamente, contenidos de grupos NCO de al menos el 25%, preferentemente, de al menos el 30% y, más preferentemente, de al menos el 31%. Los poliisocianatos adecuados en la presente memoria tienen también, típicamente, contenidos de grupos NCO de menos de o igual al 60%, preferentemente de menos de o igual al 40% y, más preferentemente, de menos de o igual al 34%. Los poliisocianatos pueden tener un contenido de grupos NCO en el intervalo entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive, por ejemplo, del 25 al 60%, preferentemente, del 30 al 40% y, más preferentemente, del 31 al 34%.

55 Los diisocianatos preferentes para ser usados según la presente invención incluyen aquellos basados en diisocianatos aromáticos, tales como, por ejemplo, diisocianato de 1,3- y/o 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno, diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,5 naftaleno y sus mezclas. De estos, es más

preferente el uso de diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno, o diisocianato de 2,2', 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano.

Un diisocianato preferente para ser usado como componente (1) en la preparación de diisocianatos modificados con alofanato adecuados como componente comprende diisocianato de difenilmetano en el que el isómero 2,2' está presente en una cantidad del 0 al 6% en peso, preferentemente del 0 al 3% en peso y, más preferentemente, del 0 al 1% en peso; el isómero 2,4' está presente en una cantidad del 0 al 76% en peso, preferentemente del 0 al 17% en peso y, más preferentemente, del 0 al 5% en peso, y el isómero 4,4' está presente en una cantidad del 24 al 100% en peso, preferentemente del 80 al 100% en peso y, más preferentemente, del 94 al 100% en peso. Cuando se usan mezclas del isómero 2,2', del isómero 2,4' y del isómero 4,4' de diisocianato de difenilmetano, la suma de los porcentajes en peso de los isómeros individuales representa el 100% en peso del diisocianato de difenilmetano.

Los alcoholes etilénicamente insaturados adecuados a ser usados como componente (2) en los diisocianatos modificados con alofanato de la presente invención incluyen, por ejemplo, compuestos que contienen al menos uno, y preferentemente sólo uno, grupo  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y un grupo hidroxilo. Los compuestos adecuados para ser usados como los alcoholes etilénicamente insaturados incluyen, por ejemplo, aquellos tales como acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de hidroxialcoxi, metacrilatos de hidroxialcoxi, acrilatos, de hidroxiarilo metacrilatos de hidroxiarilo, monoles etilénicamente insaturados, aromáticamente sustituidos, monoles de isopropenilfenilo, nitrilos de hidroxilo, etc. Algunos ejemplos específicos de dichos compuestos para el componente (2) en la presente memoria incluyen acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-butilo, metacrilato de 2-hidroxi-butilo, acrilato de 2-hidroxi-pentilo, metacrilato de 2-hidroxi-pentilo, acrilato de 2-hidroxi-hexilo, metacrilato de 2-hidroxi-hexilo, acrilato de 2-hidroxi-octilo, metacrilato de 2-hidroxi-octilo, monoacrilato de dietilenglicol, monometacrilato de dietilenglicol, monoacrilato de dipropilenglicol, monometacrilato de dipropilenglicol, acrilato de 4-hidroxi-fenilo, metacrilato de 4-hidroxi-fenilo, acrilato de 2-hidroxi-fenilo, metacrilato de 2-hidroxi-fenilo, acrilato de 3-hidroxi-fenilo, metacrilato de 3-hidroxi-fenilo, alcohol de cinamilo, isopropenilfenol, alcohol isopropenilbencílico, alcoholes de  $\alpha,\alpha$ -dimetil-m-isopropenilbencilo, 4-hidroxicrotononitrilo, etc. Es preferente que estos alcoholes etilénicamente insaturados tengan un peso molecular (promedio en número) de 69 a 1.500. Los alcoholes etilénicamente insaturados preferentes a ser usados como componente (2) en la presente memoria son metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo y alcohol de cinamilo.

Los compuestos adecuados para ser usados como componente (3), el inhibidor de radicales, según la presente invención incluyen, por ejemplo, cualquier compuesto conocido por ser capaz de inhibir la homopolimerización de compuestos que contienen insaturación reactiva. Generalmente, dichos inhibidores de radicales incluyen compuestos que están libres de grupos que son capaces de reaccionar con los grupos NCO del componente diisocianato. Algunos ejemplos de inhibidores de radicales adecuados para ser usados como componente (3) en la presente invención incluyen 1,4-benzoquinona, fenotiazina, etc.

El catalizador de alofanato adecuado para ser usado como componente (4) según la presente invención incluye cualquier catalizador conocido que sea capaz de estimular la reacción alofanato entre un componente de diisocianato y un componente que contiene un grupo alcohol. Algunos ejemplos de catalizadores de alofanato incluyen, por ejemplo, sales de zinc, tales como acetilacetato de cinc (ZnAcAc), octoato de estaño, octoato de zinc, compuestos de tetraalquilamonio, tales como hidróxido de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxi-propilamonio, o 2-etilhexanoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxi-propilamonio o 2-etilhexanoato de colina, etc. Un catalizador preferente es acetilacetato de cinc (ZnAcAc). Típicamente, el catalizador está presente en una cantidad en el intervalo de 25 a 200 ppm, en base al peso (1) del componente de isocianato.

Los diisocianatos modificados con alofanato de la presente invención se preparan según los procesos y procedimientos conocidos. Dichos procedimientos incluyen, por ejemplo, los descritos en las patentes US 5.319.053, 5.319.054, o las solicitudes de patentes US publicadas 20060051591, 20060052526, 20060052527.

Los bloqueadores de catalizadores adecuados para ser usados en el procedimiento de la presente invención incluyen compuestos tales como, por ejemplo, cloruro de benzoilo, ácido clorhídrico, di (2-etilhexil) fosfato, etc. El cloruro de benzoilo es un bloqueador preferente. Cuando está presente, el bloqueador se añade típicamente en una cantidad que es igual a aproximadamente dos veces el peso del catalizador de alofanato.

Los diisocianatos modificados con alofanato que contienen insaturación etilénica, tal como se describe en la presente memoria, como componente (a) de los macrómeros etilénicamente insaturados no son objeto de la presente invención. Estos diisocianatos modificados con alofanato que están preparados específicamente a partir de diisocianato de difenilmetano son el objeto de la solicitud US, de titularidad compartida, con número de serie 11/633.242 (expediente de agente N° P08910/MD-02-078), presentada en la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos el 4 de Diciembre de 2006, es decir, el mismo día que la presente solicitud.

Los polioles de poliéter adecuados para el componente (b) que debe hacerse reaccionar con los compuestos de diisocianato modificado con alofanato (a) para formar los macrómeros etilénicamente insaturados incluyen los que

5 tienen una funcionalidad de al menos 4. La funcionalidad de los polioles de poliéter adecuados es menor o igual a 15, preferentemente menor o igual a 10 y, más preferentemente, menor o igual a 8. Los polioles de poliéter adecuados pueden tener también funcionalidades en el intervalo entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive. El índice de OH de los polioles de poliéter adecuados es al menos 10, preferentemente al menos 15 y, más preferentemente, al menos 18. Típicamente, los polioles de poliéter tienen también índices de OH de menores o iguales a 300, preferentemente, menores o iguales a 200 y, más preferentemente, menores o iguales a 100. Los polioles de poliéter adecuados pueden tener también índices de OH en el intervalo entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive. Típicamente, los pesos moleculares (promedio en número) de los polioles de poliéter adecuados son mayores que 400, preferentemente, al menos 2.000 y, más preferentemente, al menos 4.000. Típicamente, los polioles de poliéter tienen pesos moleculares (promedio en número) menores o iguales a 15.000, más preferentemente, menores o iguales a 12.000 y, más preferentemente, menores o iguales a 9.000. Los polioles de poliéter adecuados pueden tener también pesos moleculares (promedio en número) en el intervalo entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive.

15 Estos polioles de poliéter pueden tener también funcionalidades en el intervalo de 4 a 15, preferentemente, de 4 a 10 y, más preferentemente, de 4 a 8; índices de OH en el intervalo de 10 a 300, preferentemente, de 15 a 200 y, más preferentemente, de 18 a 100, y pesos moleculares (promedio en número) en el intervalo desde más de 400 a 15.000, preferentemente, de 2.000 a 12.000 y, más preferentemente, de 4.000 a 9.000.

Los ejemplos de dichos polioles de poliéter son conocidos y se describen en detalle en la solicitud US publicada con número 20060025558, y específicamente en los párrafos [0104] a [0108] en la misma.

20 La reacción entre los diisocianatos modificados con alofanato (a) y los polioles de poliéter (b) se realiza, opcionalmente, en presencia de (c) uno o más catalizadores de uretano. La presencia de un catalizador no es necesaria, pero generalmente depende de la composición del diisocianato usado para preparar los diisocianatos modificados con alofanato (a). Prácticamente, cualquier catalizador conocido por ser adecuado para estimular la reacción de reacción de uretano puede ser usado como componente (c) en la presente invención. Los ejemplos de catalizadores adecuados que pueden ser usados son los catalizadores que contienen bismuto, tales como COSCAT 83, disponible en Cosan Chemical Co., aminas terciarias, tales como trietilamina, dimetiletanol-amina, trietilen diamina (DABCO), amidinas bicíclicas, tales como 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU), así como los catalizadores organometálicos tales como octoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, mercapturo de dibutilestaño y similares. Otros catalizadores adecuados se divulgan en la patente US 5.233.009.

30 En el procedimiento de preparación del macrómero etilénicamente insaturado, el componente diisocianato modificado con alofanato (a) se hace reaccionar, típicamente, con el poliol de poliéter (b) a temperaturas de 25 a 150°C durante períodos de tiempo de 1 a 10 horas, opcionalmente, en presencia de un catalizador de uretano. Es preferente que esta reacción se realice a temperaturas de 60 a 100°C durante un tiempo de 2 a 7 horas.

35 Según el procedimiento de preparación de un estabilizador preformado, un macrómero etilénicamente insaturado, según se ha descrito anteriormente, es polimerizado por radicales libres con al menos un monómero etilénicamente insaturado en presencia de al menos un iniciador de polimerización de radicales libres y, opcionalmente,, un diluyente líquido, y, opcionalmente, un agente de transferencia de cadena.

40 Con respecto a los estabilizadores preformados y al procedimiento de fabricación de los mismos según la presente invención, es preferente que en (a) los diisocianatos modificados con alofanato sean preparados a partir de (1) un diisocianato seleccionado de entre el grupo que consiste en diisocianato de difenilmetano o una mezcla isómera del mismo, diisocianato de tolueno o una mezcla isómera del mismo, y (2) un compuesto de alcohol etilénicamente insaturado seleccionado de entre el grupo que consiste en metacrilato de 2-hidroxiethyl, acrilato de 2-hidroxiethyl, metacrilato de 2-hidroxiethylpropilo y alcohol de cinamilo.

45 Los monómeros etilénicamente insaturados (B) para los estabilizadores preformados de la invención incluyen, por ejemplo, dienos alifáticos conjugados, tales como butadieno e isopreno; monómeros aromáticos de monovinilideno, tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, (t-butil)estireno, cloroestireno, cianoestireno y bromoestireno; ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y sus ésteres, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-hidroxiethyl, acrilato de butilo, ácido itacónico, anhídrido maleico y similares; amidas y nitrilos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetil acrilamida, N-(dimetilaminometil) acrilamida y similares; ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo; éteres vinílicos, vinil cetonas, haluros de vinilo y vinilideno, así como una amplia variedad de otros materiales etilénicamente insaturados que son copolimerizables con el aducto monomérico o el monómero reactivo indicados anteriormente. Se entiende que las mezclas de dos o más de los monómeros indicados anteriormente son empleados también, de manera adecuada, en la fabricación del estabilizador preformado. De los monómeros anteriores, son preferentes los monómeros aromáticos de monovinilideno, particularmente estireno, y los nitrilos etilénicamente insaturados, particularmente acrilonitrilo.

55 Cuando se usa una mezcla de monómeros, es preferente el uso de una mezcla de dos monómeros. Típicamente,

estos monómeros se usan en relaciones en peso de 80:20 (estireno:acrilonitrilo) a 40:60 (S:AN) y, preferentemente, de 75:25 (S:AN) a 50:50 (S:AN).

Los iniciadores de polimerización (C) de radicales libres adecuados de este aspecto de la presente invención incluyen, por ejemplo, peróxidos que incluyen hidroperóxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos, compuestos azo, etc., tanto de alquilo como de arilo. Algunos ejemplos específicos incluyen catalizadores tales como peróxido de hidrógeno, di(t-butil)-peróxido, acetato de t-butilperoxi dietilo, t-butil-peroxoato, t-butil peroxi isobutirato, t-butil peroxi 3,5,5-trimetil hexanoato, t-butil perbenzoato, t-butil peroxi pivalato, t-amil peroxi pivalato, t-butil peroxi-2-etil hexanoato, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo), etc.

Las concentraciones de catalizadores adecuados estarán en el intervalo del 0,01 al 2% en peso, preferentemente del 0,05 al 1% en peso y, más preferentemente, del 0,05 al 0,3% en peso, en base al peso total de los componentes (es decir, el 100% en peso del peso combinado del macrómero, el monómero etilénicamente insaturado, el iniciador de polimerización de radicales libres y, opcionalmente, el diluyente líquido y/o el agente de transferencia de cadena.

Los diluyentes adecuados (D) para los estabilizadores preformados de la presente invención incluyen, por ejemplo, compuestos tales como monooles (es decir, alcoholes monohidroxi), polioles, hidrocarburos, éteres, etc., y sus mezclas. Los monooles adecuados incluyen todos los alcoholes que contienen al menos un átomo de carbono, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, etc., y sus mezclas. Un monool preferente es isopropanol.

Los polioles adecuados comprenden poli(oxipropilén)glicoles, trioles y polioles de funcionalidad superior. Dichos polioles incluyen poli(oxipropilén-oxietilén)polioles; sin embargo, idealmente, el contenido de oxietileno debería comprender menos de aproximadamente el 50% del total y, preferentemente, menos del 20%. El óxido de etileno puede ser incorporado en cualquier forma a lo largo de la cadena de polímero. Dicho de otra manera, el óxido de etileno puede ser incorporado en bloques internos, como bloques terminales, o puede ser distribuido aleatoriamente a lo largo de la cadena de polímero. Es bien conocido en la técnica que los polioles contienen cantidades variables de insaturación no inducida. Los polioles preferentes de la presente invención son aquellos que se preparan usando una catálisis DMC. Estos polioles tienen insaturación baja, típicamente 0,02 meq/g o menos, medida usando ASTM D2849-69. La extensión de la insaturación no afecta de ninguna forma adversa a la formación de los polioles poliméricos según la presente invención.

Para el objeto de la presente invención, los polioles útiles deberían tener un peso molecular promedio en número de 400 o mayor, en el que el promedio en número usado en la presente memoria es el valor teórico derivado del índice de hidroxilo. El verdadero peso molecular promedio en número puede ser algo menor, dependiendo de la medida en la que la verdadera funcionalidad molecular sea inferior a la funcionalidad inicial o teórica.

Los polioles empleados pueden tener índices de hidroxilo que pueden variar en un amplio intervalo. En general, los índices de hidroxilo de los polioles empleados en la invención pueden variar desde 20 y valores inferiores, a 280 y valores superiores. El índice de hidroxilo se define como el número de miligramos de hidróxido potásico requeridos para la hidrólisis completa del derivado totalmente ftalado preparado a partir de 1 gramo de poliol. El índice de hidroxilo puede definirse también mediante la ecuación:

$$OH = (56,1 \times 1.000 \times f)/m.w.$$

en la que:

OH = índice de hidroxilo del poliol;

f = funcionalidad, es decir, el número promedio de grupos hidroxilo por molécula del poliol; y

m.w. = peso molecular del poliol.

El poliol exacto empleado depende del uso final del producto de poliuretano a producir. El peso molecular del índice de hidroxilos es seleccionado, de manera apropiada, para resultar en espumas o elastómeros flexibles o semiflexibles cuando el poliol polimérico producido a partir del poliol es convertido en un poliuretano. Preferentemente, los polioles poseen un índice de hidroxilo de 50 a 150 para espumas semiflexibles y de 30 a 70 para espumas flexibles. Dichos límites no pretenden ser restrictivos, sino que son meramente ilustrativos del gran número de posibles combinaciones de los co-reactivos de poliol indicados anteriormente.

Otros tipos de polioles adecuados para el diluyente de la presente memoria se conocen y describen en la solicitud de patente US publicada 20060025558 y, específicamente, en los párrafos [0141] a [0145].

Los componentes de poliol preferentes para ser usados como diluyentes en la presente invención incluyen, típicamente, por ejemplo, los aductos de óxido de alquileno de los materiales iniciales adecuados que tienen 4 o más

grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo, pentaeritritol, sorbitol, diéter de sorbitol, manitol, sorbitol, diéter de manitol, arabitol, diéter de arabitol, sacarosa, oligómero de alcohol de polivinilo o glicidol, sus mezclas, etc.

5 Cuando se usa una mezcla de un mono-ol y un poliol como diluyente para el estabilizador preformado, el poliol comprende, preferentemente, solo una cantidad menor del diluyente y el mono-ol comprende una cantidad principal. En general, el poliol comprenderá menos del 30 por ciento en peso del diluyente, preferentemente, menos del 20 por ciento en peso y, más preferentemente, menos de 15 por ciento en peso. La cantidad del componente de poliol presente en el diluyente es inferior a la concentración a la cual se produce la gelificación en el estabilizador preformado.

Generalmente, la cantidad de diluyente es > 40% en peso, en base al 100% en peso del PFS (estabilizador preformado).

10 Los agentes de transferencia de cadena (E) pueden estar presentes también en los estabilizadores preformados de la presente invención y el procedimiento de fabricación de los estabilizadores preformados. Los agentes de transferencia de cadena adecuados para este aspecto de la presente invención incluyen, por ejemplo, isopropanol, etanol, tert-butanol, tolueno, etilbenceno, trietilamina, dodecilmercaptano, octadecilmercaptano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno. Los agentes de transferencia de cadena se denominan también, comúnmente, reguladores del peso molecular. Estos compuestos se emplean en cantidades convencionales para controlar el peso molecular del copolimerizado.

15 Los procedimientos adecuados de preparación de los estabilizadores preformados son similares a los procedimientos conocidos descritos, por ejemplo, en las patentes US 4.148.840, 4.242.249, 4.954.561, 4.745.153, 5.494.957, 5.990.185, 6.455.603, 4.327.005, 4.334.049, 4.997.857, 5.196.476, 5.268.418, 5.854.386, 5.990.232, 6.013.731, 5.554.662, 5.594.066, 5.814.699 y 5.854.358. En general, el procedimiento de preparación del estabilizador preformado es similar al procedimiento de preparación del poliol polimérico. El intervalo de temperatura no es crítico y puede variar de aproximadamente 80 a 150°C o superior y, preferentemente, de 115 a 125°C, aproximadamente. El catalizador y la temperatura deberían seleccionarse de manera que el catalizador tenga una velocidad de descomposición razonable con respecto al tiempo de retención en el reactor para un reactor de flujo continuo o el tiempo de alimentación para un reactor semicontinuo.

25 Las condiciones de mezclado empleadas en este procedimiento se obtienen mediante el uso de un reactor de tipo "back mixed" (por ejemplo, un matraz agitado o autoclave agitado). Los reactores de este tipo mantienen la mezcla de reacción relativamente homogénea y, por lo tanto, previenen altas relaciones de monómero a macrómero, tal como ocurre en los reactores tubulares, donde todo el monómero es añadido al principio del reactor.

30 La combinación de las condiciones seleccionadas para la preparación del estabilizador preformado no debería conducir a una reticulación o formación de gel en el estabilizador preformado que puede afectar adversamente al rendimiento final en la preparación de la composición de poliol polimérico. Las combinaciones con una concentración de diluyente demasiado baja, una concentración de precursor y/o monómero demasiado alta, una concentración de catalizador demasiado alta, un tiempo de reacción demasiado largo, y una insaturación demasiado alta en el precursor puede resultar en un estabilizador preformado ineficaz a partir de la reticulación o gelificación.

35 Los procedimientos particularmente preferentes de preparación de los estabilizadores preformados en la presente memoria son los descritos, por ejemplo, en las patentes US 5.196.476 y US 6.013.731. Los diluyentes preferentes y sus concentraciones relativas, los monómeros etilénicamente insaturados y sus concentraciones relativas, los iniciadores de radicales libres y sus concentraciones relativas y las condiciones del procedimiento se establecen en las referencias de las patentes US 5.196.476 y US 6.013.731. Obviamente, los macrómeros etilénicamente insaturados de la presente invención difieren de los macrómeros descritos en estas referencias, resultando, de esta manera, en estabilizadores preformados estructuralmente diferentes.

40 Los polioles poliméricos (es decir, dispersiones estables) de la presente invención comprenden el producto de polimerización de radicales libres de un poliol base, el estabilizador preformado descrito anteriormente, y uno o más monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un iniciador de radicales libres y, opcionalmente, un agente de transferencia de cadena, y el procedimiento de preparación de polioles poliméricos (es decir, dispersión estable) comprende polimerizar por radicales libres estos componentes. Los polioles poliméricos resultantes exhiben altos contenidos de sólidos, es decir, del 30 al 60% en peso, en base al peso total del poliol polimérico resultante. Es preferente que el contenido de sólidos de los polioles poliméricos esté en el intervalo del 40 al 50% en peso. Estos polioles poliméricos exhiben también viscosidades bajas, es decir, de 2.000 a 10.000 cSt y, preferentemente, de 4.000 a 7.000 cSt; buena filtrabilidad, y son preferentemente de color blanco.

45 Los polioles base adecuados para este aspecto de la presente invención incluyen, por ejemplo, polioles base tales como, por ejemplo, polioles de poliéter. Los polioles de poliéter adecuados incluyen los que tienen una funcionalidad de preferentemente al menos 1 y, más preferentemente, al menos 3. La funcionalidad de los polioles de poliéter adecuados es menor o igual a 10, preferentemente menor o igual a 6 y, más preferentemente, menor o igual a 3. Los

- polioles de poliéter adecuados pueden tener también funcionalidades en el intervalo entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive. Los índices de OH de los polioles de poliéter adecuados son de al menos 10, preferentemente, al menos 20 y, más preferentemente, al menos 30. Típicamente, los polioles de poliéter tienen también índices de OH menores o iguales a 1.900, preferentemente menores o iguales a 800 y, más preferentemente, menores o iguales a 90. Los polioles de poliéter adecuados pueden tener también índices de OH en el intervalo entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive. Típicamente, los pesos equivalentes de los polioles de poliéter adecuados son mayores de 30, preferentemente al menos 500 y, más preferentemente, al menos 1.000. Los polioles de poliéter adecuados pueden tener también pesos moleculares (promedio en número) en el intervalo entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive.
- Estos polioles de poliéter pueden tener también funcionalidades en el intervalo de 1 a 10, preferentemente de 2 a 6, y más preferentemente de 2 a 3; índices de OH en el intervalo de 10 a 1.900, preferentemente de 20 a 800 y, más preferentemente, de 30 a 90, y pesos equivalentes en el intervalo desde más de 30 a 900, preferentemente de 100 a 2.000 y, más preferentemente, de 500 a 1.800.
- Los ejemplos de dichos compuestos para ser usados en la presente memoria como polioles de poliéter se conocen y se describen en la solicitud de patente US publicada 20060025558 y, específicamente, en los párrafos [0158] a [0162].
- Los estabilizadores preformados adecuados para este aspecto de la presente invención incluyen los descritos anteriormente en la presente memoria.
- Los monómeros etilénicamente insaturados adecuados para los polioles poliméricos de la presente invención y el procedimiento de preparación de los mismos incluyen aquellos monómeros etilénicamente insaturados descritos anteriormente con respecto a la preparación del estabilizador preformado. Otros monómeros adecuados incluyen, por ejemplo, dienos conjugados alifáticos, tales como butadieno e isopreno; monómeros aromáticos de monovinilideno, tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, (t-butil) estireno, cloroestireno, cianoestireno y bromoestireno; ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y ésteres de los mismos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, 2-hidroxietilo, acilato de butilo, ácido itacónico, anhídrido maleico y similares; nitrilos y amidas  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetil acrilamida, N-(dimetilaminometil) acrilamida y similares; ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo; éteres de vinilo, cetonas de vinilo, haluros de vinilo y de vinilideno, así como una amplia variedad de otros materiales etilénicamente insaturados que son copolimerizables con el aducto monomérico o el monómero reactivo indicados anteriormente. Se entiende que las mezclas de dos o más de los monómeros indicados anteriormente son también adecuadas para ser empleadas en la fabricación del poliol polimérico. De los monómeros anteriores, los monómeros aromáticos de monovinilideno, particularmente estireno, y los nitrilos etilénicamente insaturados, particularmente acrilonitrilo, son preferentes. Según este aspecto de la presente invención, es preferente que estos monómeros etilénicamente insaturados incluyan estireno y sus derivados, acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, cloruro de vinilideno, siendo estireno y acrilonitrilo los monómeros particularmente preferentes.
- Es preferente el uso de estireno y acrilonitrilo en cantidades suficientes de manera que la relación en peso de estireno a acrilonitrilo (S:AN) pueda ser de aproximadamente 80:20 a 30:70, más preferentemente, de aproximadamente 75:25 a 50:50. Estas relaciones son adecuadas para los polioles poliméricos y los procedimientos de preparación de los mismos, independientemente de si comprenden o no los macrómeros etilénicamente insaturados o los estabilizadores preformados de la presente invención.
- En general, la cantidad de monómero o monómeros etilénicamente insaturados presentes en los polioles poliméricos que comprenden el estabilizador pre-formado descrito anteriormente es al menos el 30% en peso, en base al 100% en peso del poliol polimérico. Es preferente que el contenido de sólidos sea del 35 al 70% en peso, más preferentemente, del 35 a menos del 60% en peso y, más preferentemente, del 40 al 50% en peso. En general, la cantidad de monómero o monómeros etilénicamente insaturados presentes en los polioles poliméricos que comprenden los macrómeros etilénicamente insaturados divulgados anteriormente de la presente invención es al menos el 20% en peso, en base al 100% en peso del poliol polimérico. Es preferente que el contenido de sólidos sea del 20 al 50% en peso.
- Los iniciadores de radicales libres adecuados incluyen aquellos descritos anteriormente para la preparación de los estabilizadores preformados. Entre los iniciadores están aquellos catalizadores que tienen una semivida satisfactoria dentro de los intervalos de temperatura usados en la formación del estabilizador, es decir, la semivida debería ser del 25% o menos del tiempo de residencia en el reactor, en cualquier momento dado. Los iniciadores preferentes para esta parte de la invención incluyen peróxidos de acilo, tales como peróxido de didecanoilo y peróxido de dilauroilo, peróxidos de alquilo, tales como peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, t-butilperpivalato, peroctoato de t-amilo, hexoato de 2,5-dimetilhexano-2,5-di-per-2-etilo, perneodecanoato de t-butilo, t-butilperbenzoato y peroxi-2-etilhexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, y catalizadores azo tales como azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azo bis-(2-metoxilbutironitrilo) y sus mezclas. Más preferentes son los peróxidos de acilo descritos anteriormente y los catalizadores azo. Un iniciador particularmente preferente comprende azobis(isobutironitrilo).

La cantidad de iniciador usada en la presente memoria no es crítica y puede ser variada dentro de límites amplios. En general, la cantidad de iniciador está en el intervalo del 0,01 al 2% en peso, en base al 100% en peso del poliol polimérico final. Los aumentos en la concentración de catalizador resultan en aumentos en la conversión de monómero hasta un cierto punto, pero pasado este, los aumentos adicionales no resultan en aumentos sustanciales en la conversión. La concentración del catalizador particular seleccionado será normalmente un valor óptimo, teniendo en cuenta todos los factores, incluidos los costes.

Los agentes de transferencia de cadena adecuados para la presente invención incluyen, por ejemplo, isopropanol, etanol, tert-butanol, tolueno, etilbenceno, trietilamina, dodecilmercaptano, octadecilmercaptano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno. Los agentes de transferencia de cadena se denominan también, comúnmente, reguladores del peso molecular. Estos compuestos se emplean en cantidades convencionales para controlar el peso molecular del copolimerizado.

Los polioles poliméricos que comprenden los estabilizadores preformados de la presente invención se preparan utilizando los procedimientos divulgados, por ejemplo, en las patentes US 4.148.840, 4.242.249, 4.954.561, 4.745.153, 5.494.957, 5.990.185, 6.455.603, 4.327.005, 4.334.049, 4.997.857, 5.196.476, 5.268.418, 5.854.386, 5.990.232, 6.013.731, 5.554.662, 5.594.066, 5.814.699 y 5.854.358. Tal como se describe en las mismas, se mantiene una baja relación de monómero a poliol en la mezcla de reacción durante el procedimiento. Esto se consigue empleando condiciones que proporcionan una conversión rápida de monómero a polímero. En la práctica, se mantiene una baja relación de monómero a poliol, en el caso de funcionamiento continuo o semicontinuo, mediante el control de la temperatura y las condiciones de mezclado y, en el caso del funcionamiento semicontinuo, también añadiendo lentamente los monómeros al poliol.

Los diversos componentes de los polioles poliméricos de la presente invención que comprenden el producto de polimerización por radicales libres de (I) un poliol base, (II) el macrómero etilénicamente insaturado divulgado en la presente memoria, y (iii) al menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de (IV) al menos un iniciador de polimerización de radicales libres, y (V) un agente de transferencia de cadena, incluyen los componentes descritos anteriormente con respecto a los polioles poliméricos que comprenden los estabilizadores preformados de la invención. Por supuesto, estos polioles poliméricos usan los macrómeros etilénicamente insaturados descritos anteriormente como reactivos en los estabilizadores preformados y en el procedimiento de preparación de los estabilizadores preformados, para formar los polioles poliméricos en lugar de los estabilizadores preformados. Los componentes restantes, sus cantidades relativas y/o índices son tal como se han descrito anteriormente, a menos que se indique lo contrario.

Estos polioles poliméricos que comprenden uno o más macrómeros etilénicamente insaturados que corresponden a los descritos anteriormente para los estabilizadores preformados, se preparan utilizando los procedimientos divulgados, por ejemplo, en las patentes US 3.875.258, 3.931.092, 3.950.317, 3.953.393, 4.014.846, 4.093.573, 4.372.005, 4.334.049, 4.454.255, 4.458.038, 4.689.354, 4.690.956, Re 29.014, 4.305.861, 5.093.412, 5.254.667, 6.172.164 y Re 33.291, así como en las patentes US 4.524.157, 4.539.340, Re 28.715 y Re 29.118.

En una realización particularmente preferente de los polioles poliméricos que comprenden macrómeros etilénicamente insaturados, es preferente que los macrómeros etilénicamente insaturados descritos y reivindicados en la presente memoria se usen como macrómeros etilénicamente insaturados para polioles poliméricos y el procedimiento de fabricación de los mismos.

El intervalo de temperaturas no es crítico, y puede variar de 100°C a 140°C o quizás valores superiores, siendo el intervalo preferente de 115 a 125°C. Tal como se ha señalado en la presente memoria, el catalizador y la temperatura deberían ser seleccionados de manera que el catalizador tenga una velocidad de descomposición razonable con respecto al tiempo de retención en el reactor para un reactor de flujo continuo o el tiempo de suministro para un reactor semicontinuo.

Las condiciones de mezclado empleadas son las obtenidas usando un mezclador de tipo "back-mixer" (por ejemplo, un matraz agitado o autoclave agitado). Los reactores de este tipo mantienen la mezcla de reacción relativamente homogénea y, de esta manera, previenen altas relaciones de monómero a poliol, localizadas, tal como ocurre en determinados reactores tubulares, por ejemplo, en las primeras etapas de los reactores "Marco" cuando dichos reactores son operados con todo el monómero añadido en la primera etapa.

La utilización de los procedimientos descritos en los documentos US 5.196.476 y 6.013.731 es preferente en este aspecto de la presente invención, ya que éstos permiten la preparación de polioles poliméricos con una amplia gama de composiciones de monómeros, contenidos de polímeros y polioles poliméricos que no podrían ser preparados de otra manera con la estabilidad requerida necesaria. Sin embargo, si la utilización de los procedimientos divulgados en los documentos US 5.916.476 y 6.013.731, es esencial o no depende de si los parámetros del procedimiento son tales que pueda prepararse un poliol polimérico satisfactorio sin el uso de cualquiera de estos procedimientos.

Los polioles poliméricos de la presente invención comprenden dispersiones en las que las partículas de polímero (siendo éstas partículas individuales o aglomerados de partículas individuales) tienen un tamaño relativamente pequeño y, en la realización preferente, son todas ellas esencialmente menores de aproximadamente uno a tres micrómetros. Sin embargo, cuando se usan altos contenidos de estireno, las partículas tenderán a ser mayores; pero los polioles poliméricos resultantes son mucho más útiles, particularmente cuando la aplicación de uso final requiere la menor cantidad de quemadura posible. En la realización preferente, esencialmente todo el producto (es decir, aproximadamente del 99% o superior) pasará a través del filtro empleado en el ensayo de obstrucción de filtración (capacidad de filtración) que se describirá en conjunción con los Ejemplos. Esto asegura que los productos de poliol polimérico puedan ser procesados con éxito en todos los tipos de sistemas de máquina relativamente sofisticados usados en la actualidad para la producción a gran volumen de productos de poliuretano, incluyendo los que emplean mezclado por contacto que requieren el uso de filtros que no pueden tolerar ninguna cantidad significativa de partículas relativamente grandes. Las aplicaciones menos rigurosas se satisfacen cuando el 50% del producto pasa a través del filtro. Algunas aplicaciones pueden encontrar también productos útiles en los que sólo aproximadamente el 20%, o incluso menos, pasa a través del filtro. Consecuentemente, los polioles poliméricos de la presente invención contemplan, idealmente, los productos en los que sólo pasa el 20% a través del filtro, preferentemente, al menos el 50% y, más preferentemente, pasa esencialmente la totalidad por el filtro.

El ensayo de obstrucción de filtración presenta el ensayo riguroso de la estabilidad de poliol polimérico, y consiguientemente, aunque ciertamente son preferentes las características de obstrucción de filtración satisfactorias, los polioles poliméricos comercialmente estables para una diversidad de aplicaciones pueden ser definidos satisfactoriamente por su viscosidad y su nivel de sólidos centrifugables (este ensayo se describe también en relación con los ejemplos). De esta manera, los polioles poliméricos se consideran estables siempre que la viscosidad no sea mayor de 7.000 cSt a 25°C y los sólidos centrifugables sean menos del 10%, preferentemente menos del 5%.

Según la presente invención, el estabilizador está presente en una cantidad suficiente para asegurar la consecución de una estabilización satisfactoria en la obstrucción de filtración deseada, el nivel de sólidos centrifugables y la viscosidad. En este sentido, la cantidad de estabilizador preformado está generalmente, en el intervalo del 1 al 20% (preferentemente del 1 al 10%) en peso, en base al suministro total. Tal como conoce y entiende una persona con conocimientos en la materia, varios factores que incluyen, por ejemplo, el iniciador de radicales libres, el contenido de sólidos, la relación en peso de S:AN, las condiciones del procedimiento, etc., afectarán a la cantidad óptima del estabilizador pre-formado.

Los poliuretanos, preferentemente espumas de poliuretano, que comprenden los polioles poliméricos y procedimientos para su producción son también parte de la presente invención. Los polioles poliméricos adecuados para estos poliuretanos pueden ser los preparados directamente a partir de macrómeros etilénicamente insaturados, o los preparados a partir de estabilizadores preformados basados en macrómeros etilénicamente insaturados. Estos poliuretanos comprenden el producto de reacción de un componente de poliisocianato o prepolímero del mismo, con un componente reactivo con isocianato que comprende los polioles poliméricos de la invención. Los procedimientos para preparar estos poliuretanos comprenden hacer reaccionar un componente de poliisocianato o prepolímero del mismo, con un componente reactivo con isocianato que comprende los polioles poliméricos de la presente invención.

Además de su uso como estabilizadores en la producción de polímeros de poliol de poliéter, los estabilizadores de la presente invención que contienen insaturación reactiva pueden usarse también para otros productos, por ejemplo, pero sin limitación, para formar modificadores de impacto. Por ejemplo, los modificadores de impacto de polímero de vinilo preformados pueden prepararse haciendo reaccionar el estabilizador que contiene insaturación reactiva con uno o más monómeros de vinilo polimerizables, tales como los descritos anteriormente, así como múltiples monómeros insaturados, tales como butadieno y similares. La polimerización puede ser realizada neta, en solución en un disolvente adecuado, o en emulsión ordinaria o inversa en un sistema acuoso. Los estabilizadores que contienen insaturación reactiva pueden usarse también como un estabilizador para un aditivo de cemento mediante copolimerización con monómeros tales como ácido acrílico. Los estabilizadores pueden servir también como un reactivo en revestimientos de curado por radiación.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "suministro de poliol" se refiere a la cantidad de poliol base suministrado presente en el poliol polimérico o presente en el procedimiento de preparación del poliol polimérico.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "suministro total" se refiere a la suma de todas las cantidades de los componentes presentes en cada uno de los diversos productos (es decir, estabilizadores preformados, polioles poliméricos, etc.) y/o presentes en el procedimiento de preparación cada uno de los diversos productos.

Los ejemplos siguientes ilustran adicionalmente detalles para la preparación y el uso de las composiciones de la presente invención. El espíritu o el alcance de la invención, que se exponen en la divulgación anterior, no deben limitarse por estos ejemplos. Las personas con conocimientos en la materia entenderán fácilmente que pueden usarse las variantes conocidas de las condiciones y los procedimientos de los procedimientos preparativos siguientes para preparar estas composiciones. A menos que se indique lo contrario, todas las temperaturas están en grados Celsius y

todas las partes y porcentajes son partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente.

### Ejemplos

Se usaron los componentes siguientes en los ejemplos de trabajo.

<u>Poliol A:</u>	Un poliol de poliéter, iniciado con glicerina, producido haciendo reaccionar óxido de propileno y óxido de etileno en presencia de un catalizador de hidróxido de potasio, y refinando para eliminar el catalizador. El poliol resultante tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 36.
<u>Poliol B:</u>	Un poliol de poliéter, iniciado con sorbitol, producido haciendo reaccionar óxido de propileno y óxido de etileno en presencia de un catalizador de hidróxido de potasio, y refinando para eliminar el catalizador. El poliol resultante tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 28.
<u>Poliol C:</u>	Un poliol de poliéter, iniciado con glicerina, producido haciendo reaccionar óxido de propileno y óxido de etileno en presencia de catalizador de hidróxido de potasio, y refinando para eliminar el catalizador. El poliol resultante tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 52.
<u>HEMA:</u>	Metacrilato de 2-hidroxietilo, un alcohol etilénicamente insaturado
<u>Isocianato A:</u>	4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), disponible comercialmente en Bayer MaterialScience.
<u>BQ:</u>	1,4-benzoquinona
<u>ZnAcAc:</u>	Acetilacetato de zinc
<u>Iniciador A:</u>	Peróxido de tert-butilo (TBPO)
<u>Iniciador B:</u>	Azobis (isobutironitrilo), disponible comercialmente como VAZO 64 de DuPont.
<u>Viscosidad:</u>	Las viscosidades se midieron usando un viscosímetro Cannon-Fenske.
<u>Obstrucción de filtración (capacidad de filtración):</u>	La filtrabilidad se determina diluyendo una muestra de una parte en peso (por ejemplo, 200 gramos) de poliol polimérico con dos partes en peso de isopropanol anhidro (por ejemplo, 400 gramos) para eliminar cualquier limitación impuesta por la viscosidad y usando una cantidad fija de material en relación con una área de sección transversal determinada del tamiz (por ejemplo, 2,86 cm de diámetro), de manera que todo el poliol polimérico y las soluciones de isopropanol pasan, por gravedad, a través de un tamiz de malla 150. El tamiz de malla 150 tiene una malla cuadrada con una abertura de malla promedio de 105 micrómetros y es un tamiz de malla cuadrada 150 "Standard Tyler". La cantidad de muestra que pasa a través del tamiz en 1.200 segundos se indica como porcentaje, un valor de 100 por ciento indica que más del 99 por ciento en peso pasa a través del tamiz.

#### 5 **Ejemplo 1: Isocianato modificado con alofanato que contenía insaturación reactiva**

Se añadió HEMA (480 g) a una mezcla de isocianato A (3.000 g) y 1,4-benzoquinona (2,4 g) a 60°C bajo nitrógeno. La solución se calentó a 60°C durante 75 minutos. A continuación, se añadió ZnAcAc (0,5 g) y la solución de reacción se calentó a 90°C durante 75 minutos. Después de enfriar a 60°C, se añadió cloruro de benzoilo (1,0 g) para obtener un líquido amarillo con almacenamiento estable que tenía un contenido de grupos NCO del 20,0%.

#### 10 **Ejemplo 2: Macrómero A (comparación)**

Se añadieron poliol A (3.500 g) y BQ (1,8 g) a un matraz de 5 l bajo nitrógeno. El isocianato modificado con alofanato del Ejemplo 1 (157 g) se añadió mediante un embudo de adición, manteniendo la temperatura por debajo de 70°C. La mezcla se agitó durante 2 horas a 70°C para obtener un producto amarillo claro que tenía un índice de OH de aproximadamente 26,7.

#### 15 **Ejemplo 3: Macrómero B (según la invención)**

Se añadieron poliol B (3.500 g) y BQ (1,1 g) a un matraz de 5 l bajo nitrógeno. El isocianato modificado con alofanato del Ejemplo 1 (94 g) se añadió mediante un embudo de adición, manteniendo la temperatura por debajo de 70°C. La mezcla se agitó durante 2 horas a 70°C para obtener un producto amarillo claro que tenía un índice de OH de aproximadamente 21,7.

**Formulaciones de estabilizador preformado (PFS):**

Este es un procedimiento general para la preparación de estabilizadores pre-formados (PFS) preparados a partir de macrómeros A y B para obtener los PFS A y B, respectivamente. Cada uno de los estabilizadores preformados se preparó en un sistema de reacción de dos etapas que comprende un reactor de tanque agitado continuamente (CSTR) equipado con un impulsor y 4 deflectores (primera etapa) y un reactor de flujo constante (segunda etapa). El tiempo de residencia en cada reactor fue de aproximadamente 60 minutos. Los reactivos se bombearon continuamente al reactor desde tanques de suministro a través de un mezclador estático en línea y, a continuación, a través de un tubo de suministro al interior del reactor, que se mezclaron bien. La temperatura de la mezcla de reacción se controló a  $120 \pm 1^\circ\text{C}$ . El producto del reactor de la segunda etapa rebosaba continuamente a través de un regulador de presión diseñado para controlar la presión en cada etapa a 448,15 kPa (65 psig). A continuación, el estabilizador preformado pasó a través de un elemento refrigerador y a un recipiente de recogida. Las formulaciones usadas para el estabilizador preformado se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Formulación de los estabilizadores preformados

Estabilizadores preformados	PFS A comparación	PFS B según la invención
Tipo de diluyente	isopropanol	isopropanol
Concentración de diluyente en el suministro, % en peso	60,0	60,0
Concentración de macrómero A en el suministro, % en peso	24,0	
Concentración de macrómero B en el suministro, % en peso		24,0
Concentración de monómeros en el suministro, % en peso	15,9	15,9
Relación estireno/acrilonitrilo en el suministro, % en peso	50/50	50/50
Concentración de iniciador A, % en peso	0,1	0,1

**Formulaciones de polioli polimérico (PMPO):**

Esta serie de ejemplos se refiere a la preparación de polioles poliméricos preparados a partir de estabilizadores pre-formados A y B, respectivamente. Cada uno de los polioles poliméricos se preparó en un sistema de reacción de dos etapas que comprende un reactor de tanque agitado continuamente (CSTR) equipado con un impulsor y 4 deflectores (primera etapa) y un reactor de flujo continuo (segunda etapa). El tiempo de residencia en cada reactor fue de aproximadamente 60 minutos. Los reactivos se bombearon continuamente desde tanques de alimentación a través de un mezclador estático en línea y, a continuación, después a través de un tubo de suministro en el reactor, que se mezclaron bien. La temperatura de la mezcla de reacción se controló a  $115 \pm 1^\circ\text{C}$ . El producto del reactor de la segunda etapa rebosaba continuamente a través de un regulador de presión diseñado para controlar la presión en cada etapa a 310,25 kPa (45 psig). A continuación, el polioli polimérico pasó a través de un elemento refrigerador y a un recipiente de recogida. El producto crudo se separó en vacío para eliminar los volátiles. El % total en peso del polímero en el producto se calculó a partir de las concentraciones de monómeros medidas en el polioli polimérico crudo, antes de la separación. Los parámetros usados en los experimentos se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2:

Ejemplo	4 comparación	5 según la invención	6 según la invención	7 según la invención
<b>Condiciones de preparación:</b>				
Iniciador B en suministro, % en peso	0,32	0,32	0,32	0,32
Poliol base	A	A	A	C
Poliol base en suministro, % en peso	52	52	51	45
Estabilizador preformado	A	B	B	B
Macrómero	A	B	B	B
Macrómero en suministro, % en peso	1,7	1,7	2,0	2,0
Isopropanol en suministro, % en peso	4,7	4,7	5,0	5,0
Monómeros en suministro, % en peso	40	40	40	47
Filtración malla 150, %	100	100	100	100
<b>Propiedades del producto:</b>				
Polímero total (producto separado), % en peso	43	43	43	49
Viscosidad, cSt	5.294	4.924	4.904	5.406

**REIVINDICACIONES**

1. Un macrómero etilénicamente insaturado que comprende el producto de reacción de:

(a) un diisocianato modificado con alofanato que tiene un contenido de grupos NCO del 9% al 48%, que contiene insaturación etilénica y comprende el producto de reacción de:

- 5 (1) un diisocianato,  
y  
(2) al menos un compuesto de alcohol etilénicamente insaturado, en presencia de  
(3) al menos un inhibidor de radicales que está libre de grupos NCO reactivos,  
y

- 10 (4) al menos un catalizador de alofanato;  
con

(b) un poliol de poliéter que tiene un índice de OH de 10 a 300 y una funcionalidad de 4 a 15,  
opcionalmente, en presencia de

(c) uno o más catalizadores de uretano.

15 2. Macrómero etilénicamente insaturado según la reivindicación 1, en el que (a) (1) dicho diisocianato se selecciona de entre el grupo que consiste en diisocianato de difenilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, metilendiciclohexano, diisocianato de tetrametilxileno.

20 3. Macrómero etilénicamente insaturado según la reivindicación 2, en el que (a) (1) dicho diisocianato comprende diisocianato de difenilmetano que comprende del 0% al 6% en peso del isómero 2,2', del 0% al 76% en peso del isómero 2,4' y del 24% al 100% en peso del isómero 4,4', en el que la suma de los porcentajes en peso de los isómeros individuales representa el 100% en peso de (a) (1) dicho diisocianato de difenilmetano.

25 4. Macrómero etilénicamente insaturado según la reivindicación 1, en el que (a) (2) dicho alcohol etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de hidroxilarilo, metacrilatos de hidroxilarilo, monoles aromáticos sustituidos etilénicamente insaturados, monoles de isopropenilfenilo, 4-hidroxicrotononitrilo y sus mezclas.

5. Macrómero etilénicamente insaturado según la reivindicación 4, en el que (a) (2) dicho alcohol etilénicamente insaturado comprende metacrilato de 2-hidroxietilo.

6. Macrómero etilénicamente insaturado según la reivindicación 1, en el que (b) dicho poliol de poliéter tiene una funcionalidad de 4 a 10, un índice de OH de 15 a 200 y un peso molecular de 2.000 a 12.000.

30 7. Macrómero etilénicamente insaturado según la reivindicación 1, en el que (a) (2) dicho compuesto de alcohol etilénicamente insaturado tiene un peso molecular en el intervalo de 69 a 1.500.

8. Un procedimiento de preparación de un macrómero etilénicamente insaturado, que comprende:

(I) hacer reaccionar

35 (a) un diisocianato modificado con alofanato que tiene un contenido de grupos NCO del 9 al 48%, que contiene insaturación etilénica y comprende el producto de reacción de:

- (1) un diisocianato, y  
(2) al menos un compuesto alcohol etilénicamente insaturado que tiene un peso molecular en el intervalo de 69 a 1.500,  
en presencia de

- 40 (3) al menos un inhibidor de radicales que está libre de grupos NCO reactivos, y  
(4) al menos un catalizador de alofanato;

con

(b) un polioli de poliéter que tiene un índice de OH de 10 a 300 y una funcionalidad de 4 a 15,

opcionalmente, en presencia de

(c) uno o más catalizadores de uretano.

5 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que (a) (1) dicho diisocianato se selecciona de entre el grupo que consiste en diisocianato de difenilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de metilendiciclohexano, diisocianato de tetrametilxileno.

10 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que (a) (1) dicho diisocianato comprende diisocianato de difenilmetano que comprende del 0 al 6% en peso del isómero 2,2', del 0 al 76% en peso del isómero 2,4' y del 24 al 100% en peso del isómero 4,4', en el que la suma de los porcentajes en peso de los isómeros individuales representa el 100% en peso de (a) (1) dicho diisocianato de difenilmetano.

15 11. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que (a) (2) dicho alcohol etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de hidroxilarilo, metacrilatos de hidroxiarilo, monoles aromáticos sustituidos etilénicamente insaturados, monoles de isopropenilfenilo, hidroxil nitrilos y sus mezclas.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que (a) (2) dicho alcohol etilénicamente insaturado comprende metacrilato de 2-hidroxietilo.

13. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que (b) dicho polioli de poliéter tiene una funcionalidad de 4 a 10, un índice de OH de 15 a 200, y un peso molecular de 2.000 a 12.000.

20 14. Un estabilizador preformado que comprende el producto de polimerización de radicales libres de:

(A) el macrómero etilénicamente insaturado según la reivindicación 1, con

(B) al menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de

(C) al menos un iniciador de polimerización de radicales libres, y, opcionalmente,

(D) un diluyente líquido y, opcionalmente,

25 (E) un agente de transferencia de cadena.

15. Estabilizador preformado según la reivindicación 14, en el que (A) el macrómero etilénicamente insaturado comprende el producto de reacción de:

(a) un diisocianato modificado con alofanato que tiene un contenido de grupos NCO del 9,5% al 32,3%, que contiene insaturación etilénica y comprende el producto de reacción de:

30 (1) diisocianato de difenilmetano que comprende

(i) del 0 al 6% en peso del isómero 2,2',

(ii) del 0 al 76% en peso del isómero 2,4', y

(iii) del 24 al 100% en peso del isómero 4,4',

en el que la suma de (i), (ii) y (iii) representa un total del 100% en peso del diisocianato de difenilmetano; y

35 (2) un alcohol etilénicamente insaturado seleccionado de entre el grupo que consiste en acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de hidroxilarilo, metacrilatos de hidroxiarilo, monoles aromáticos, sustituidos, etilénicamente insaturados, monoles de isopropenilfenilo, hidroxil nitrilos y sus mezclas;

y

40 (b) un polioli de poliéter que tiene una funcionalidad de 4 a 10, un índice de OH de 15 a 200 y un peso molecular de 2.000 a 12.000.

16. Estabilizador preformado según la reivindicación 14, en el que (B) dicho monómero etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en acrilonitrilo, estireno y sus mezclas.

17. Estabilizador preformado según la reivindicación 16, en el que (B) comprende una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 80:20 a 40:60.
18. Estabilizador preformado según la reivindicación 14, en el que (C) dicho iniciador de radicales libres se selecciona de entre el grupo que consiste en uno o más iniciadores de peróxido, uno o más iniciadores azo y sus mezclas.
- 5 19. Estabilizador preformado según la reivindicación 14, en el que (D) dicho diluyente se selecciona de entre el grupo que consiste en un mono-ol, un poliol, un hidrocarburo, un éter y sus mezclas.
20. Estabilizador preformado según la reivindicación 14, en el que (E) dicho agente de transferencia de cadena se selecciona de entre el grupo que consiste en isopropanol, etanol, tert-butanol, tolueno, etilbenceno, trietilamina, dodecilmercaptano, octadecilmercaptano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.
- 10 21. Un procedimiento de preparación de un estabilizador preformado que comprende:
- (I) polimerizar por radicales libres:
- (A) el macrómero etilénicamente insaturado según la reivindicación 1, con
- (B) al menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de
- 15 (C) al menos un iniciador de polimerización de radicales libres y, opcionalmente,
- (D) un diluyente líquido y, opcionalmente,
- (E) un agente de transferencia de cadena.
22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que (A) el macrómero etilénicamente insaturado comprende el producto de reacción de:
- 20 (a) un diisocianato modificado con alofanato que tiene un contenido de grupos NCO del 9,5% al 32,3%, que contiene insaturación etilénica y comprende el producto de reacción de:
- (1) diisocianato de difenilmetano que comprende
- (i) del 0 al 6% en peso del isómero 2,2',
- (ii) del 0 al 76% en peso del isómero 2,4', y
- 25 (iii) del 24 al 100% en peso del isómero 4,4',
- en el que la suma de (i), (ii) y (iii) representa un total del 100% en peso del diisocianato de difenilmetano; y
- (2) un alcohol etilénicamente insaturado seleccionado de entre el grupo que consiste en acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de hidroxialquilo, acrilatos de hidroxilarilo, metacrilatos de hidroxilarilo, monoles aromáticos, sustituidos, etilénicamente insaturados, monoles de isopropenilfenilo, hidroxil nitrilos y sus mezclas; y
- 30 (b) un poliol de poliéter que tiene una funcionalidad de 4 a 10, un índice de OH de 15 a 200 y un peso molecular de 2.000 a 12.000.
23. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que (B) dicho monómero etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en acrilonitrilo, estireno y sus mezclas.
- 35 24. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que (B) comprende una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 80:20 a 40:60.
25. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que (C) dicho iniciador de radicales libres se selecciona de entre el grupo que consiste en uno o más iniciadores de peróxido, uno o más iniciadores azo y sus mezclas.
- 40 26. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que (D) dicho diluyente se selecciona de entre el grupo que consiste en un mono-ol, un poliol, un hidrocarburo, un éter y sus mezclas.
27. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que (E) dicho agente de transferencia de cadena se selecciona de entre el grupo que consiste en isopropanol, etanol, tert-butanol, tolueno, etilbenceno, trietilamina, dodecilmercaptano, octadecilmercaptano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.

28. Un polioli polimérico que comprende el producto de reacción de:

(I) un polioli de base que tiene un índice de hidroxilo de 10 a 1.900, una funcionalidad de 1 a 10, y un peso equivalente de 30 a 2.500,

(II) el estabilizador preformado según la reivindicación 14, y

5 (III) al menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de

(IV) al menos un iniciador de polimerización radicales libres y, opcionalmente,

(V) un agente de transferencia de cadena.

29. Polioli polimérico según la reivindicación 28, en el que (III) dicho monómero etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en estireno, acrilonitrilo y sus mezclas.

10 30. Polioli polimérico según la reivindicación 28, en el que (III) dicho monómero etilénicamente insaturado comprende una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 80:20 a 30:70.

31. Polioli polimérico según la reivindicación 28, en el que (IV) dicho iniciador de polimerización de radicales libres se selecciona de entre el grupo que consiste en peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, compuestos azo y sus mezclas.

15 32. Polioli polimérico según la reivindicación 28, en el que (V) dicho agente de transferencia de cadena se selecciona de entre el grupo que consiste en isopropanol, etanol, tert-butanol, tolueno, etilbenceno, trietilamina, dodecilmercaptano, octadecilmercaptano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.

33. Un procedimiento de preparación de un polioli polimérico que comprende:

(1) polimerizar por radicales libres:

(I) un polioli de base que tiene un índice de hidroxilo de 10 a 1.900, una funcionalidad de 1 a 10

20 (II) el estabilizador preformado según la reivindicación 14, y

(III) al menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de

(IV) al menos un iniciador de polimerización de radicales libres y, opcionalmente,

(V) un agente de transferencia de cadena.

25 34. Procedimiento según la reivindicación 33, en el que (III) dicho monómero etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en estireno, acrilonitrilo y sus mezclas.

35. Procedimiento según la reivindicación 33, en el que (III) dicho monómero etilénicamente insaturado comprende una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 80:20 a 30:70.

36. Procedimiento según la reivindicación 33, en el que (IV) dicho iniciador de polimerización de radicales libres se selecciona de entre el grupo que consiste en peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, compuestos azo y sus mezclas.

30 37. Procedimiento según la reivindicación 33, en el que (V) dicho agente de transferencia de cadena se selecciona de entre el grupo que consiste en isopropanol, etanol, tert-butanol, tolueno, etilbenceno, trietilamina, dodecilmercaptano, octadecilmercaptano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.

38. Un polioli polimérico que comprende el producto de reacción de:

(I) un polioli de base que tiene un índice de hidroxilo de 10 a 1.900, una funcionalidad de 1 a 10

35 (II) el macrómero etilénicamente insaturado según la reivindicación 1, y

(III) al menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de:

(IV) al menos un iniciador de polimerización de radicales libres y, opcionalmente,

(V) un agente de transferencia de cadena.

40 39. Polioli polimérico según la reivindicación 38, en el que (III) dicho monómero etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en estireno, acrilonitrilo y sus mezclas.

40. Polioli polimérico según la reivindicación 38, en el que (III) dicho monómero etilénicamente insaturado comprende una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 80:20 a 30:70.
41. Polioli polimérico según la reivindicación 38, en el que (IV) dicho iniciador de polimerización de radicales libres se selecciona de entre el grupo que consiste en peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, compuestos azo y sus mezclas.
- 5 42. Polioli polimérico según la reivindicación 38, en el que (V) dicho agente de transferencia de cadena se selecciona de entre el grupo que consiste en isopropanol, etanol, tert-butanol, tolueno, etilbenceno, trietilamina, dodecilmercaptano, octadecilmercaptano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.
43. Un procedimiento de preparación de un polioli polimérico que comprende:
- (1) polimerizar por radicales libres:
- 10 (I) un polioli de base que tiene un índice de hidroxilo de 10 a 1.900, una funcionalidad de 1 a 10
- (II) el macrómero etilénicamente insaturado según la reivindicación 1, y
- (III) al menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de:
- (IV) al menos un iniciador de polimerización de radicales libres y, opcionalmente,
- (V) un agente de transferencia de cadena.
- 15 44. Procedimiento según la reivindicación 43, en el que (III) dicho monómero etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en estireno, acrilonitrilo y sus mezclas.
45. Procedimiento según la reivindicación 43, en el que (III) dicho monómero etilénicamente insaturado comprende una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 80:20 a 30:70.
- 20 46. Procedimiento según la reivindicación 43, en el que (IV) dicho iniciador de polimerización de radicales libres se selecciona de entre el grupo que consiste en peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, compuestos azo y sus mezclas.
47. Procedimiento según la reivindicación 43, en el que (V) dicho agente de transferencia de cadena se selecciona de entre el grupo que consiste en isopropanol, etanol, tert-butanol, tolueno, etilbenceno, trietilamina, dodecilmercaptano, octadecilmercaptano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.
- 25 48. Un procedimiento de preparación de un poliuretano que comprende hacer reaccionar (1) un poliisocianato con (2) un componente reactivo con isocianato que comprende el polioli polimérico según la reivindicación 28.
49. Un procedimiento de preparación de un poliuretano que comprende hacer reaccionar (1) un poliisocianato con (2) un componente reactivo con isocianato que comprende el polioli polimérico según la reivindicación 38.