

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 627**

51 Int. Cl.:

C08G 18/16 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2010 E 10779431 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2013 EP 2510031**

54 Título: **Procedimiento para preparar espumas de celdas abiertas fabricadas con polioles basados en aceite natural y en poli(oxipropileno) polioles**

30 Prioridad:

08.12.2009 US 267601 P

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

12.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LATHAM, DWIGHT, D. y
MA, HONGMING**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 442 627 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar espumas de celdas abiertas fabricadas con polioles basados en aceite natural y en poli(oxipropileno) polioles

Antecedentes de la invención

5 Las espumas de poliuretano fabricadas con polioles que consisten enteramente en unidades de poli(óxido de propileno), pueden tener un rendimiento superior con respecto a algunas propiedades físicas, tales como retardo de llamas. Sin embargo, estas espumas son inherentemente más difíciles de procesar, puesto que tienen ventanas de procesamiento estrechas que dan como resultado espumas con una estructura celular más cerrada de lo deseado.

10 Se ha intentado fabricar polioles a partir de materias primas vegetales o renovables, tales como los descritos por Peerman et al. en la patente de EE.UU. n.º 4.423.162. Peerman et al. describen cómo hidroformilar y reducir ésteres de ácidos grasos obtenidos a partir de aceites vegetales, y formar ésteres de los materiales hidroxilados resultantes con un polioliol o una poliamina. La formación de espumas de poliuretano a partir de polioles basados en aceite natural, se describe en la solicitud patente de EE.UU. publicada n.º 2006/0293400 y en la solicitud de patente internacional PCT n.º WO 2008/144224. Sin embargo, ninguna de estas referencias describe una espuma de poliuretano formada a partir de polioles que consista enteramente en unidades de poli(óxido de propileno) y que tenga una estructura de celda altamente abierta, como se midió por los caudales de aire a través de la espuma. En cambio, los ejemplos en estas referencias describen espumas fabricadas a partir de polioles que contienen unidades de óxido de etileno, que no están afectadas por ventanas de procesamiento estrechas de igual modo que los polioles que consisten enteramente en unidades de poli(óxido de propileno) .

20 Breve resumen de la invención

Un aspecto de la invención proporciona un método para formar una espuma de poliuretano, comprendiendo dicho método poner en contacto un poliisocianato con una composición de polioliol que comprende al menos un polioliol basado en aceite natural (NOBP, del inglés natural oil based polyol) y al menos un poli(oxipropileno) polioliol, en presencia de un catalizador basado en estaño, un agente de soplado y un tensioactivo, en condiciones en las que se forma una espuma de poliuretano. La composición de polioliol usada en los métodos, está libre de polioles basados en aceite no-natural formados a partir de óxidos de alquileno que no sea óxido de propileno y el polioliol basado en aceite natural comprende no más de 10 por ciento en peso de la composición de polioliol, de manera que la ventana de procesamiento del estaño para la espuma se extienda hasta las concentraciones de catalizadores de estaño inferiores, con respecto a una correspondiente espuma libre de polioliol basado en aceite natural. En algunas realizaciones, la ventana de procesamiento del estaño es también más amplia que la ventana de procesamiento del estaño para una correspondiente espuma libre de polioliol basado en aceite natural.

35 Algunas realizaciones de los métodos proporcionan espumas de poliuretano que tienen un caudal de aire de al menos 4 cfm, como se midió por ASTM D 3574 ensayo G. Esto incluye realizaciones en las que las espumas tienen un caudal de aire de al menos 4,5 cfm, como se midió por ASTM D 3574 ensayo G, y además incluye realizaciones en las que las espumas tienen un caudal de aire de al menos 5 cfm, como se midió por ASTM D 3574 ensayo G.

En algunas realizaciones, el poli(oxipropileno) polioliol usado en los métodos tiene un peso equivalente no mayor que aproximadamente 1.200 Da. Esto incluye realizaciones en las que el poli(oxipropileno) polioliol tiene un peso equivalente no mayor que aproximadamente 1.000 Da.

También, se proporcionan espumas de poliuretano fabricadas según los métodos.

40 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra caudales de aire para las espumas de poliuretano, como se describe en el ejemplo.

Descripción detallada de la realización preferida

45 Se proporcionan métodos para fabricar espumas de poliuretano, que son el producto de la reacción de al menos un poliisocianato y una composición de polioliol. La composición de polioliol incluye al menos un polioliol basado en aceite natural y al menos un poli(oxipropileno) polioliol y está deseablemente libre de polioles basados en aceite no-natural fabricados a partir de unidades de óxido de alquileno, que no sean unidades de óxido de propileno. El polioliol basado en aceite natural está presente en una cantidad suficiente, para mejorar la ventana de procesamiento de la espuma con respecto a la espuma fabricada usando el mismo procedimiento y los mismos componentes, sin el polioliol basado en aceite natural. Para los fines de esta invención, la espuma fabricada usando el mismo procedimiento y los mismos componentes sin el polioliol basado en aceite natural, se citará como una "correspondiente espuma libre de NOBP". Como resultado, los métodos de la presente invención proporcionan espumas con estructuras celulares muy abiertas y propiedades de rendimiento superiores de una espuma basada en poli(oxipropileno) polioliol.

Los métodos comprenden poner en contacto un poliisocianato con una composición de polioliol, que comprende al menos un polioliol basado en aceite natural y al menos un poli(oxipropileno) polioliol, en donde la composición de polioliol

está libre de polioles basados en aceite no-natural fabricados a partir de unidades de óxido de etileno, en presencia de un catalizador basado en estaño, un agente de soplado y un tensioactivo, en condiciones en las que se forma una espuma de poliuretano. Por ejemplo, las espumas de poliuretano se pueden preparar mezclando el poliiisocianato y la composición de polioliol, en presencia de un agente de soplado, tensioactivo, catalizador(es), y otros agentes opcionales como se desee, en condiciones de manera que el poliiisocianato y los polioles reaccionen para formar un polímero de poliuretano y/o poliurea, al tiempo que el agente de soplado genera un gas que expande la mezcla de reacción. La espuma se puede formar mediante el denominado método del prepolímero (como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n.º 4.390.645), en donde primero se hace reaccionar un exceso estequiométrico del poliiisocianato con los polioles para formar un prepolímero, que se hace reaccionar posteriormente con un extensor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. También son adecuados métodos de formación de espuma (descritos, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 3.755.212, 3.849.156 y 3.821.130). También se pueden usar los denominados métodos de una sola inyección (tales como los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 2.866.744). En uno de estos métodos de una sola inyección, se mezclan el poliiisocianato y todos los componentes reactivos con el poliiisocianato y se deja que reaccionen.

Las espumas de bloques se pueden preparar mezclando los ingredientes de la espuma y se vierten en una cubeta u otra zona en donde la mezcla de reacción reacciona, sube libremente en la atmósfera (algunas veces bajo una película u otra cubierta flexible) y se cura. En la producción de espuma en bloques a escala comercial común, los ingredientes de la espuma (o diversas mezclas de estos) se bombean independientemente a una cabeza de mezclado donde se mezclan y se dispensan a un transportador recubierto con papel o plástico. En el transportador la espuma se forma y se cura formando una masa de espuma.

La ventana de procesamiento mejorada (latitud de procesamiento) de las espumas, se demuestra por la capacidad de preparar una espuma sin separaciones u otros defectos de estabilidad, al tiempo que se logra una alta porosidad de la espuma en un amplio intervalo de concentraciones de catalizador de estaño. Generalmente, las espumas son altamente propensas a dividirse cuando el calor generado de las reacciones del isocianato, no produce un exotermo lo suficientemente alto para fomentar las reacciones de curado de la espuma. Como resultado, hay una insuficiente gelificación para equilibrar el soplado o la reacción de evolución del gas. Eventualmente, la fuerza motriz de las burbujas de gas en expansión excede la resistencia a la tracción de la matriz del polímero y se produce una separación física (una división). Para evitar la división, es una práctica común aumentar los niveles de catalizadores, especialmente del catalizador basado en estaño. Sin embargo, al aumentar demasiado el contenido de catalizador se fomenta la reacción de gelificación, aumenta la resistencia de las membranas de las celdas, por lo que se inhibe la apertura de celdas. Esto da como resultado una espuma de celda más cerrada, indicada por el flujo reducido de aire, lo que puede conllevar una contracción de la espuma. Así, una ventana de procesamiento de estaño se puede definir como el intervalo de concentraciones del catalizador de estaño que puede producir una espuma que está libre de divisiones, que todavía no ha experimentado una degradación de su estructura celular abierta hasta el punto que el caudal de aire a través de la espuma sea representativo de una espuma de celda cerrada. Para los fines de esta invención, la espuma ha experimentado una degradación de su estructura celular abierta, si se ha producido una contracción de la espuma debido al diferencial de presión entre la presión atmosférica y la presión dentro de las celdas de la espuma, como resultado de una estructura de celda cerrada aumentada. Para una espuma que tiene una estructura celular altamente abierta, estas presiones son iguales y no se produce ninguna contracción. La ventana de procesamiento se puede considerar cerrada cuando el caudal de aire que pasa a través de la espuma es menor que 0,5 pies cúbicos por minuto (cfm, del inglés cubic feet per minute, 1 cfm=0,472 l/s), lo que es representativo de una espuma de celda cerrada.

La división dentro de una espuma se puede observar tras completarse el curado de la espuma, inspeccionando visualmente la espuma después de abrirla mediante un corte.

La expresión "caudal de aire" se refiere al volumen de aire que pasa a través de una sección cuadrada de 5,08 cm x 5,08 cm (2 pulgadas) y 2,54 cm (1,0 pulgada) de espesor, de una espuma a 125 Pa (0,018 psi) de presión. Las unidades se expresan en decímetros cúbicos por segundo y se convierten a pies cúbicos estándar (cfm). Una unidad comercial representativa para medir el caudal de aire, es el dispositivo para el ensayo de permeabilidad del aire III FX3300 disponible en TEXTTEST AG, Zurich, Suiza. La medición de los caudales de aire a través de las espumas, siguen la norma ASTM D 3574 ensayo G.

En algunas realizaciones, los métodos de la presente invención producen espumas que están libres de divisiones y tienen un caudal de aire de al menos 4 cfm, como se midió según la norma ASTM D 3574 Ensayo G. Esto incluye realizaciones en las que las espumas están libres de divisiones y tienen un caudal de aire de al menos 4,5 cfm, e incluye además realizaciones en las que las espumas están libres de divisiones y tienen un caudal de aire de al menos 5 cfm, como se midió según la norma ASTM D 3574 ensayo G.

La composición de polioliol:

La composición de polioliol de la que están hechas las espumas, incluyen al menos un polioliol basado en aceite natural y al menos un poli(oxipropileno) polioliol. La composición de polioliol no incluye cualesquiera polioles basados en aceite no-natural, que se forman a partir de (p. ej., terminados en) unidades de óxido de alquileno, que no sean óxidos de propileno. En algunas realizaciones, las composiciones de polioliol están sustancialmente libres de polioles, que no

sean polioles basados en aceite natural y poli(oxipropilen) polioles. (Como se usa en la presente invención, el término "poliol" se refiere a una molécula orgánica que tiene una media mayor que 1,0 grupo hidroxilo por molécula. También puede incluir otras funcionalidades, es decir, otros tipos de grupos funcionales).

Polioles basados en aceite natural (NOBP):

5 Los métodos de la presente invención se basan, al menos en parte, en el sorprendente descubrimiento de que a concentraciones suficientemente bajas, la presencia de uno o más polioles basados en aceite natural, puede tener el efecto beneficioso de aumentar la ventana de procesamiento del estaño para una espuma fabricada a partir de poli(oxipropilen) polioles, así como de extender la ventana de procesamiento hasta concentraciones de catalizador de estaño inferiores. Esta ventana de procesamiento del estaño aumentada, es con respecto a una correspondiente
10 espuma libre de NOBP. Así, en el caso de una espuma fabricada a partir de una mezcla de uno o más polioles basados en aceite natural y un solo poli(oxipropilen) poliol, la espuma tendrá una ventana de procesamiento aumentada con respecto a una correspondiente espuma fabricada usando la mismas condiciones y métodos de procesamiento y los mismos componentes, con la excepción de que el contenido de poliol basado en aceite natural se reemplaza por poli(oxipropilen) poliol adicional.

15 Además de tener una ventana de procesamiento global aumentada, con respecto a una correspondiente espuma libre de NOBP, las espumas de la presente invención también pueden tener un caudal de aire aumentado a una dada concentración de catalizador de estaño, con respecto a una correspondiente espuma libre de NOBP.

20 El límite superior para el contenido de poliol basado en aceite natural en la composición de poliol puede variar ligeramente, pero en general, no es mayor que (y preferiblemente menor que) 10 por ciento en peso, basado en el peso total de los polioles en la composición (p. ej., de 5 por ciento en peso a 10 por ciento en peso). En algunas realizaciones, la espumas se fabrican a partir de una composición de poliol que incluye no más de 9 por ciento en peso, no más de 8 por ciento en peso, no más de 7 por ciento en peso o no más de 5 por ciento en peso de poliol basado en aceite natural, en base al peso total de los polioles en la composición. A mayores concentraciones del poliol basado en aceite natural, las espumas que tienen una estructura celular más cerrada comienzan a formarse y
25 se produce una contracción de la espuma.

Los polioles basados en aceite natural, son polioles basados o derivados de recursos de materias primas renovables, tal como aceites de semilla vegetales de plantas naturales y/o modificadas genéticamente (GMO, del inglés genetically modified oil) y/o grasas de fuente animal. Dichos aceites y/o grasas están formados generalmente por triglicéridos, es decir, ácidos grasos junto con glicerol. Se prefieren aceites vegetales que tengan al menos
30 aproximadamente 70 por ciento de ácidos grasos insaturados en el triglicérido. Preferiblemente, el producto natural contiene al menos aproximadamente 85 por ciento en peso de ácidos grasos insaturados. Ejemplos de aceites vegetales preferidos incluyen, por ejemplo, los de ricino, soja, oliva, cacahuete, colza, maíz, sésamo, algodón, canola, cártamo, linaza, palma, semilla de uva, alcaravea negra, semilla de calabaza, semilla de borraja, germen de madera, semilla de albaricoque, pistacho, almendra, nuez de macadamia, aguacate, espinillo amarillo, cáñamo, avellana, onagra, rosa salvaje, cardo, nuez, girasol, semilla de jatrofa, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de
35 productos animales incluyen manteca de cerdo, sebo de ternera, aceites de pescado y sus mezclas. De manera adicional, también se pueden usar aceites obtenidos a partir de organismos, tales como algas. También, se puede usar una combinación de aceites/grasas procedentes de vegetales, algas y animales.

40 Para su uso en la producción de espumas de poliuretano, el material natural se puede modificar para dar al material grupos reactivos con isocianato o para aumentar el número de grupos reactivos con isocianato en el material. Preferiblemente, dichos grupos reactivos son grupos hidroxilo.

Los polioles derivados de aceite natural modificado se pueden obtener mediante un procedimiento multi-etapa, en donde aceites/grasas vegetales o animales se someten a transesterificación y se recuperan los ácidos grasos constituyentes. Esta etapa está seguida por la hidroformilación de dobles enlaces carbono-carbono en los ácidos grasos constituyentes para formar grupos hidroximetilados. Se describen métodos de hidroformilación adecuados en las patentes de EE.UU. n.ºs 4.731.486 y 4.633.021, por ejemplo, en la solicitud de patente de EE.UU. n.º 2006/0193802. Los ácidos grasos hidroximetilados son etiquetados en la presente memoria como "monómeros" que forman uno de los componentes esenciales del poliol basado en aceite natural. Los monómeros pueden ser de un solo tipo de ácidos grasos hidroximetilados y/o ésteres metílicos de ácidos grasos hidroximetilados, tales como ácido oleico hidroximetilado o ésteres metílicos de los mismos, ácido linoleico hidroximetilado o ésteres metílicos de los mismos, ácido linoleico hidroximetilado o ésteres metílicos de los mismos, ácido α - y γ -linoleico o ésteres metílicos de los mismos, ácido miristoleico o ésteres metílicos de los mismos, ácido palmítico o ésteres metílicos de los mismos, ácido oleico o ésteres metílicos de los mismos, ácido vaccénico o ésteres metílicos de los mismos, ácido petroselinico o ésteres metílicos de los mismos, ácido gadoleico o ésteres metílicos de los mismos, ácido erúico o ésteres metílicos de los mismos, ácido nervónico o ésteres metílicos de los mismos, ácido estearedónico o ésteres metílicos de los mismos, ácido araquidónico o ésteres metílicos de los mismos, ácido timnodónico o ésteres metílicos de los mismos, ácido clupanodónico o ésteres metílicos de los mismos, ácido cervónico o ésteres metílicos de los mismos, ácido ricinoleico hidroximetilado o ésteres metílicos metílicos de los mismos. En una realización, el monómero es oleato de metilo hidroformulado. Alternativamente, el monómero puede ser el producto de
60 hidroformilar la mezcla de ácidos grasos recuperada del procedimiento de transesterificación de aceites/grasas

vegetales o animales. En una realización, el monómero es ácido graso de soja hidroformulado. En otra realización, el monómero es ácido graso de semilla de ricino hidroformulado. En otra realización, el monómero puede ser una mezcla de ácidos grasos hidroximetilados o ésteres metílicos seleccionados de los mismos. En aún otras realizaciones, los polioles basados en aceite natural se pueden derivar de la hidroformilación directa de aceites vegetales.

Un poliol se forma posteriormente haciendo reaccionar el monómero con un compuesto iniciador apropiado para formar un poliol de poliéster o poliéster/poliéter. Dicho procedimiento de multi-etapa resulta conocido comúnmente en la técnica, y se describe, por ejemplo, en las solicitudes de patente internacional PCT publicadas n.^{os} WO 2004/096882 y 2004/096883. El proceso de multi-etapa tiene como resultado la producción de poliol con restos tanto hidrófobos como hidrófilos, lo que da lugar a una miscibilidad mejorada por un lado con agua y por otro con polioles convencionales basados en petróleo.

El iniciador para su uso en el proceso de multi-etapa para la producción de los polioles procedentes de aceite natural puede ser cualquier iniciador usado en la producción de polioles convencionales basados en petróleo. Preferiblemente, el iniciador se selecciona del grupo que consiste en neopentilglicol, 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; sorbitol; sacarosa; glicerol; aminoalcoholes tales como etanolamina, dietanolamina y trietanolamina; alcanodiolos, tales como 1,6-hexanodiol y 1,4-hexanodiol; 1,4-ciclohexano diol; 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,5-hexanodiol; etilenglicol; dietilenglicol, trietilenglicol; bis-3-aminopropil metilamina; etilendiamina; dietilentriamina; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)tríciclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; Alcohol dimerol (diol de 36 átomos de carbono disponible en Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el iniciador se selecciona del grupo que consiste en glicerol; etilenglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; etilendiamina; pentaeritritol; dietilentriamina; sorbitol; sacarosa; o cualquiera de los mencionados previamente, donde al menos uno de los grupos alcohol o amina presente en el mismo, se ha hecho reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno, o un mezcla de los mismos. y sus combinaciones. Preferiblemente, el iniciador es glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol, y/o una mezcla de los mismos.

Otros iniciadores incluyen otros compuestos lineales y cíclicos que contienen una amina. Iniciadores de poliamina ejemplares incluyen etilen diamina, neopentildiamina, 1,6-diaminohexano; bisaminoetiltríciclodecano; bisaminociclohexano; dietilentriamina; bis-3-aminopropil metilamina; varios isómeros de trietilentetramina de toluen diamina; difenilmetano diamina; N-metil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetiletanolamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, N,N-dimetildipropilenetriamina, aminopropil-imidazol.

En una realización, los iniciadores son alcoxilados con óxido de etileno, óxido de propileno, o una mezcla de etileno y al menos un otro óxido de alquileo para proporcionar un iniciador alcoxilado con un peso molecular entre aproximadamente 200 y aproximadamente 6.000, preferiblemente entre aproximadamente 500 y aproximadamente 5.000. En una realización, el iniciador tiene un peso molecular de aproximadamente 550, en otra realización, el peso molecular es de aproximadamente 625, y en aún otra realización, el iniciador tiene un peso molecular de aproximadamente 4.600.

En una realización, al menos un iniciador es un iniciador de poliéter que tiene un peso equivalente de al menos aproximadamente 400 o una media de al menos aproximadamente 9,5 de grupos éter por grupo de hidrógeno activo, estos iniciadores se describen en la solicitud de patente internacional n.º PCT/US09/37751, presentada el 20 de marzo de 2.009, titulada "Polyether Natural Oil Polyols and Polymers Thereof" cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la presente memoria como referencia.

Los grupos éter del iniciador de poliéter pueden estar en cadenas de poli(óxido de alquileo), tal como en poli(óxido de propileno) o poli(óxido de etileno) o una combinación de los mismos. En una realización, los grupos éter pueden estar en una estructura de dibloque de poli(óxido de propileno) terminado en poli(óxido de etileno).

En una realización, se fabrica un NOPB con un iniciador o combinación de iniciadores que tiene un peso medio equivalente entre aproximadamente 400 y aproximadamente 3.000 por grupo de hidrógeno activo. Todos los valores y subintervalos individuales entre aproximadamente 400 y aproximadamente 3.000 por grupo de hidrógeno activo, se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, el peso medio equivalente puede variar desde un límite inferior de aproximadamente 400, 450, 480, 500, 550, 600, 650, 700, 800, 900, 1.000, 1.200, o 1.300 hasta un límite superior de aproximadamente 1.500, 1.750, 2.000, 2.250, 2.500, 2.750, o 3.000 por grupo de hidrógeno activo.

Así, en esta realización, al menos dos de los monómeros basados en aceite natural se separan por una estructura molecular que tiene un peso molecular entre aproximadamente 1.250 Daltons y aproximadamente 6.000 Daltons. Todos los valores y subintervalos individuales entre aproximadamente 1250 Daltons y aproximadamente 6.000 Daltons se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, el peso medio equivalente puede variar desde un límite inferior de aproximadamente 1.250, 1.500, 1.750, 2.000, 2.250, 2.500, 2.750, 3.000 Daltons hasta un límite superior de aproximadamente 3.000, 3.500, 4.000, 4.500, 5.000, 5.500, o 6.000 Daltons.

- Para formar el iniciador de poliéter, los grupos de hidrógeno activo se pueden hacer reaccionar con al menos un óxido de alquileo, tal como óxido de etileno u óxido de propileno o una combinación de los mismos; o un bloque de óxido de propileno seguido de un bloque de óxido de etileno, para formar un poliol de poliéter. El iniciador de poliéter se puede usar como un iniciador para reaccionar con al menos un monómero basado en aceite natural.
- 5 Alternativamente, el iniciador se hace reaccionar para convertir uno o más grupos hidroxilo en grupos de hidrógeno activo alternativos.
- Así, en una realización, el poliol basado en aceite natural puede comprender al menos dos restos de aceite natural separados por una estructura molecular que tiene al menos aproximadamente 19 grupos éter o que tiene un peso equivalente de al menos aproximadamente 400, preferiblemente ambos. Cuando el iniciador de poliéter tiene más de 10 2 grupos de hidrógeno activo reactivos con el aceite natural o derivados del mismo, cada uno de los restos de aceite natural se separa entre sí por medio de al menos aproximadamente 19 grupos éter o una estructura de peso molecular de al menos aproximadamente 400, preferiblemente ambos.
- La funcionalidad de los polioles basados en aceite natural resultante, puede estar por encima de aproximadamente 1,5 y es generalmente no mayor que aproximadamente 6. En una realización, la funcionalidad está por debajo de aproximadamente 4. El índice de hidroxilo de los polioles basados en aceite natural puede estar por debajo de aproximadamente 300 mg KOH/g, preferiblemente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 300, preferiblemente entre aproximadamente 60 y aproximadamente 200. En una realización, el número de hidroxilo se encuentra por debajo de aproximadamente 100.
- 15 NOBP 1 de los ejemplos siguientes, es un ejemplo de un poliol basado en aceite de soja preparado según el ejemplo NOPO-1 de la solicitud de patente internacional PCT WO/2008/144224, titulada "High resilience foams". Los monómeros son ésteres metílicos de ácidos grasos de soja hidroximetilados y el iniciador es un poli(oxietileno) triol de peso molecular 625, usado a una relación de monómero a iniciador de 4,1:1. El poliol tiene un índice de hidroxilo de 89.
- Poli(oxipropileno) polioles (PO-Polioles):
- 20 Como se usa en la presente memoria, la expresión "poli(oxipropileno) poliol" es un poliol formado a partir de óxido de propileno o una combinación de los mismos, y no tienen: (1) una parte de la molécula derivada de aceite vegetal o animal; o (2) unidades de óxido de alquileo, que no sean unidades de óxido de propileno, en su cadena principal o como sustituyentes terminales. Un poli(oxipropileno) poliol se puede preparar por métodos conocidos, tales como por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas. Dicho método implica generalmente hacer reaccionar un iniciador tal como, agua, propilenglicol, glicerol, sorbitol o mezclas de los mismos con óxido de propileno, en presencia de un catalizador. VORANOL™ 3022J es un ejemplo de poli(oxipropileno) poliol adecuado. Este poliol es un poli(oxipropileno) poliol con un peso molecular nominal de 3.000 (1.000 peso equivalente), disponible en The Dow Chemical Company.
- 25 El contenido de poli(oxipropileno) poliol en la composición de poliol es deseablemente lo suficientemente alto, como para proporcionar una espuma con propiedades de retardante de llamas. Así, en algunas realizaciones, las espumas se clasifican como retardante de llamas (con o sin el uso de retardantes de llamas adicionales) bajo una o más, de la norma inglesa 5852 parte 2 (Crib 5), California Technical Bulletin 133 ((Cal 133)), y de la norma de seguridad de EE.UU. MVSS 302.
- 30 El límite inferior del contenido de poli(oxipropileno) poliol en la composición de poliol puede variar. En algunas realizaciones, no es menor que (y es preferiblemente mayor que) 90 por ciento en peso, basado en el peso total de los polioles en la composición. En algunas realizaciones, las espumas se fabrican a partir de una composición de poliol que incluye no menos de 91 por ciento en peso, no menos de 92 por ciento en peso, no menos de 93 por ciento en peso o no menos de 95 por ciento en peso de poli(oxipropileno) poliol, basado en el peso total de los polioles en la composición.
- 35 Los poli(oxipropileno) polioles tienen deseablemente un peso equivalente no mayor que 1.200 Da. Esto incluye poli(oxipropileno) polioles que tienen un peso equivalente no mayor que 1.000 Da. El peso equivalente es igual al peso molecular medio numérico de la molécula, dividido por el número combinado de grupos hidroxilo, amina primaria y amina secundaria.
- Poliisocianatos:
- 40 El poliisocianato orgánico usado en la formación de las espumas de la presente invención, puede ser un poliisocianato polimérico, isocianato aromático, isocianato cicloalifático, o isocianato alifático. Ejemplos de poliisocianatos 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 hexahidrotolueno, 1,5-diisocianato de naftileno, 2,4-diisocianato de metoxifenilo, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenil metano, triisocianato de 4,4',4'-trifenil metano, 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
- 45 50 55

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 citan genéricamente como MDI. 2-4-diisocianato de tolueno, 2-6-diisocianato de tolueno y mezclas de los mismos se citan genéricamente como TDI. Voranate T-80 es un ejemplo de un diisocianato de tolueno (2,4-diisocianato de tolueno de 80% y 2,6-diisocianato de tolueno de 20% en peso) disponible en The Dow Chemical Company.

La cantidad de poliisocianato usada para fabricar las espumas de poliuretano de la presente invención, se puede expresar en términos de índice de isocianato, es decir, 100 veces la relación de grupos NCO a grupos reactivos con isocianato en la mezcla de reacción (que incluye los proporcionados por agua si se usa como agente de soplado). En la producción de las espumas de la presente invención, el índice de isocianato puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 50 a 150, especialmente de aproximadamente 95 a 115.

Otros componentes para la formación de la espuma:

La reacción del poliisocianato y los polioles de la composición de polioliol se realiza en presencia de un agente de soplado. Los agentes adecuados de soplado incluyen agentes físicos de soplado, tales como diversos clorofluorocarbonos de bajo punto de ebullición, fluorocarbonos, hidrocarburos y similares. Entre los agentes físicos de soplado, los preferidos son fluorocarbonos e hidrocarburos que tienen potenciales bajos o nulos de calentamiento global y de disminución de ozono. También son útiles agentes químicos de soplado que se descomponen o reaccionan bajo las condiciones de la reacción de formación de poliuretano. Un común agente químico de soplado es el agua, que reacciona con grupos isocianato para liberar dióxido de carbono y formar enlaces urea. En algunas realizaciones, se usa agua como único agente de soplado, en cuyo caso se usa típicamente de 1 a 7, especialmente de 2 a 6 partes en peso de agua por 100 partes en peso de polioliol. El agua también se puede usar en combinación con un agente físico de soplado. Además, se puede usar un gas como dióxido de carbono, aire, nitrógeno o argón como agente de soplado en un proceso de formación de espuma.

También se usa un tensioactivo en la producción de las espumas. Se puede usar una amplia variedad de tensioactivos usados comúnmente en la fabricación de espumas de poliuretano, para fabricar las espumas de la presente invención. Ejemplos de dichos tensioactivos del tipo de siliconas se encuentran disponibles comercialmente con el nombre comercial Tegostab™ (Th. Goldschmidt and Co.), Nixax™ (GE OSi Silicones) y Dabco™ (Air Products and Chemicals, Inc). Por ejemplo, Dabco DC 5160 es un tensioactivo del tipo de siliconas adecuado disponible en Air Products and Chemicals, Inc. La cantidad de tensioactivo usada variará ligeramente según la aplicación o tensioactivo en particular que se usan, pero en general puede ser, por ejemplo, entre 0,1 y 6 partes en peso por 100 partes en peso de polioliol.

La formulación usada para producir las espumas también incluirá al menos un catalizador. Los catalizadores catalizan la reacción (gelificación) de polioliol-isocianato, la reacción (soplado) de agua-isocianato (cuando se usa agua como agente de soplado), o ambas. Para fabricar espumas sopladas con agua, es típico usar por lo menos un catalizador que favorezca la reacción de soplado y por lo menos otro que favorezca la reacción de gelificación.

Los catalizadores basados en estaño (es decir, los catalizadores de organoestaño) usados para catalizar la reacción de gelificación, deben usarse en cantidades suficientemente altas para evitar la formación de divisiones en las espumas, aunque en cantidades lo suficientemente bajas como para proporcionar una estructura celular abierta sin reducción significativa de la espuma. En algunas realizaciones, los catalizadores basados en estaño se usan en una cantidad no mayor que 0,25 partes en peso, por 100 partes en peso de polioliol (pphp). Esto incluye realizaciones en las que los catalizadores basados en estaño se usan en una cantidad no mayor que 0,2 pphp y además incluye realizaciones en las que los catalizadores basados en estaño se usan en una cantidad no mayor que 0,18 pphp. Por ejemplo, en algunas realizaciones los catalizadores basados en estaño se usan en una cantidad de 0,12 a 0,21 pphp.

Ejemplos de catalizadores basados en estaño son cloruro estánnico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, otros compuestos de organoestaño de la fórmula $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, donde R es alquilo o arilo y n es 0-2, y similares. Los catalizadores de organoestaño se pueden usar en conjunción con uno o más catalizadores de amina terciaria. Catalizadores de organoestaño disponibles comercialmente de interés, incluyen Dabco™ T-9 y catalizadores T-95 (ambas composiciones de octoato estannoso disponibles en Air Products and Chemicals).

Se conoce una amplia variedad de materiales para catalizar las reacciones de formación de poliuretano, incluidas aminas terciarias, fosfinas terciarias, diversos quelatos metálicos, sales metálicas ácidas, bases fuertes, diversos alcoholatos y fenolatos de metales y sales metálicas de ácidos orgánicos. Ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametilbutano-1,4-diamina, N,N-dimetilpiperamina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil) éter, trietilenodiamina y dimetilalquilaminas en las que el grupo alquilo contiene 4 a 18 átomos de carbono. Se pueden usar mezclas de estos catalizadores de amina terciaria. Ejemplos de catalizadores adecuados disponibles comercialmente incluyen Nixax™ A-300 (una sal carboxílica/amina terciaria, registrada, y trietilenodiamina en agua, disponible en GE OSi Specialties Co.); Polycat™ 58 (un catalizador de amina registrado disponible en Air Products and Chemicals, Inc.), Polycat™ 5 (pentametildietilentriamina, disponible en Air Products

and Chemicals, Inc.) y Polycat™ 8 (N,N-dimetilciclohexilamina, disponible en Air Products and Chemicals, Inc.). Dichos catalizadores se usan típicamente en cantidades pequeñas, empleándose cada catalizador, por ejemplo, en cantidades de aproximadamente 0,0015 a aproximadamente 5% en peso de los polioles.

Componentes opcionales:

- 5 Además de los componentes antes citados, la formulaciones usadas para fabricar las espumas pueden contener otros diversos ingredientes opcionales, tales como abridores de celdas; cargas, como carbonato cálcico; pigmentos y/o colorantes, como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de carbono; agentes de refuerzo, tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, vidrio en escamas, mica, talco y similares; biocidas; conservantes; antioxidantes; retardantes de llamas; y similares.

10 Ejemplo

Este ejemplo ilustra el uso de los polioles basados en aceite natural, para expandir la ventana de procesamiento de una espuma de poliuretano fabricada a partir de un poli(oxipropileno) polioliol. La Tabla 1, muestra las formulaciones usadas para fabricar las espumas de poliuretano. La primera espuma, es una correspondiente espuma libre de NOBP fabricada sin ningún polioliol basado en aceite natural.

15 Tabla 1. Formulaciones de espuma de poliuretano.

	Partes			
VORANOL™ 3022J	100	98	95	90
NOBP-1	0	2	5	10
Agua	4,5	4,5	4,5	4,5
Dabco BLV	0,12	0,12	0,12	0,12
DC-5160	1	1	1	1
-9	varía	varía	varía	varía
-80	59,5	57,6	57,7	58,0

20 VORANOL™ 3022J es un poli(oxipropileno) polioliol con un peso molecular nominal de 3.000, disponible en The Dow Chemical Company. NOBP 1, es un ejemplo de un polioliol basado en aceite de soja preparado según el ejemplo NOPO-1 de la solicitud de patente internacional PCT WO/2008/14422, titulada "High resilience foams". El agua se usa como agente de soplado. Dabco™ BLV (una mezcla de Dabco™ BL11 (bis(dimetilaminoetil)éter) y Dabco™ 33LV). Dabco DC 5160 es un tensioactivo del tipo de siliconas disponible en Air Products and Chemicals, Inc. Dabco™ T-9 es un catalizador de octoato estannoso disponible en Air Products and Chemicals, Inc. Voranate T-80 es un diisocianato de tolueno (2,4-diisocianato de tolueno de 80% y 2,6-diisocianato de tolueno de 20% en peso) disponible en The Dow Chemical Company.

25 Las espumas que tienen un peso de aproximadamente 1 kg se preparan mezclando todos los componentes, excepto el catalizador de estaño y el isocianato, durante diez segundos a 1.800 rpm en un mezclador. A continuación, se añade el catalizador de estaño, seguido de un período adicional de mezclamiento durante 10 segundos a 1.800 rpm. Finalmente, se añade el isocianato y se mezcla durante tres segundos a 2.400 rpm. Después, se vierte la mezcla en una caja de 40,6 cm x 40,6 cm x 35,6 cm (16 pulgadas x 16 pulgadas x 14 pulgadas) y se deja que suba. Se registran los tiempos de elevación completa y evaporación.

30 El caudal de aire para cada una de las espumas se midió en función del contenido de catalizador basado en estaño y los resultados se muestran en la Fig. 1. Como se muestra en esta figura, cuando se usa en cantidades apropiadas, el polioliol basado en aceite natural da como resultado una espuma que tiene una ventana de procesamiento que se extiende hasta concentraciones de catalizador inferiores, caudales de aire aumentados, o ambos, con respecto a la correspondiente espuma libre de NOBP.

35 Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos se refieren a la tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. También, cualquier referencia a un grupo o grupos será al grupo o grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos. A

5 menos que se afirme lo contrario, implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo son corrientes en la fecha de presentación de esta descripción. Para los fines de la práctica de patentes de Estados Unidos, los contenidos de cualquier patente, solicitud de patente, o publicación citada se incorporan en la presente memoria en su totalidad por referencia (o su versión de EE.UU. equivalente se incorpora así por referencia) especialmente con respecto a la descripción de técnicas de síntesis, diseños de producto y procesamiento, polímeros, catalizadores, definiciones (hasta el punto no inconsistente con ninguna definición proporcionada específicamente en la presente memoria) y conocimiento general en la técnica.

10 Los intervalos numéricos incluyen todos los valores desde el valor más bajo hasta el valor más alto e incluyendo dichos valores, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor más bajo y cualquier valor más alto. Como ejemplo, si una propiedad de composición, física u otra propiedad, es de 100 a 1.000, luego la intención es que todos los valores individuales, tal como 100, 101, 102, etc., y sub-intervalos, tal como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., se enumeran expresamente. Para intervalos que contienen valores que son menores de uno o que contienen números fraccionarios mayores de uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores de 10 (por ejemplo, 1 a 5), se considera típicamente que una unidad es 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y se tiene que considerar que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor inferior y el valor superior enumerado se indican expresamente en esta descripción.

20 El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

Definiciones:

25 "Polímero" significa un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o de diferente tipo. Por lo tanto, el término genérico polímero incluye el término homopolímero, empleado usualmente para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y también incluye el término interpolímero. "Interpolímero" significa un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Este término genérico incluye copolímeros, empleado normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos de monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos monómeros diferentes, por ejemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

30 "Composición", "formulación" y términos similares significan una mezcla o combinación de dos o más componentes. En el contexto de una mezcla o combinación de materiales a partir de la cual se fabrica un pre-impregnado u otro artículo, la composición incluye todos los componentes de la mezcla.

35 El término "comprende" y sus derivados no pretenden excluir la presencia de cualquier otro componente, etapa o procedimiento adicional, tanto si se han descrito específicamente como si no. Para evitar cualquier duda, cualquier procedimiento o composición descrita a través del uso del término "comprende" pueden incluir cualquier etapa, equipo, aditivo, adyuvante o compuesto adicional, tanto si es polimérico como si tiene otra forma, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier relación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para el funcionamiento. La expresión "consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se indique o enumere específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

40 Aunque se ha descrito la invención con detalle considerable a través de la memoria descriptiva, figuras y ejemplos, estos detalles son con fines de ilustración. Pueden hacerse muchas variaciones y modificaciones por un experto en la técnica, sin desviarse del espíritu y alcance de la invención como se describe en las siguientes reivindicaciones.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para formar una espuma de poliuretano, comprendiendo dicho método poner en contacto un poliisocianato con una composición de polioliol, que comprende al menos un polioliol basado en aceite natural y al menos un poli(oxipropileno) polioliol, en presencia de un catalizador basado en estaño, un agente de soplado y un tensioactivo, en condiciones en las que se forma una espuma de poliuretano, en donde la composición de polioliol está libre de polioles basados en aceites no-naturales, formados a partir de óxidos de alquileo que no sean óxido de propileno y el polioliol basado en aceite natural comprende no más de 10 por ciento en peso de la composición de polioliol, de manera que la ventana de procesamiento del estaño para la espuma, es más amplia y se extiende hasta las concentraciones de catalizador de estaño inferiores, con respecto a una correspondiente espuma libre de polioliol basado en aceite natural.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, en el que la espuma de poliuretano tiene un caudal de aire de al menos 1,8 l/s (4 cfm), como se midió por ASTM D 3574 Ensayo G.
3. El método según la reivindicación 1, en el que la espuma de poliuretano tiene un caudal de aire de al menos 2,12 l/s (4,5 cfm), como se midió por ASTM D 3574 Ensayo G.
- 15 4. El método según la reivindicación 1, en el que la espuma de poliuretano tiene un caudal de aire de al menos 2,36 l/s (5 cfm), como se midió por ASTM D 3574 Ensayo G.
5. El método según la reivindicación 1, en el que el poli(oxipropileno) polioliol tiene un peso equivalente no mayor que aproximadamente 1.200 Da.
- 20 6. El método según la reivindicación 1, en el que el poli(oxipropileno) polioliol tiene un peso equivalente no mayor que aproximadamente 1.000 Da.
7. Una espuma de poliuretano rígida fabricada según el método de la reivindicación 1.

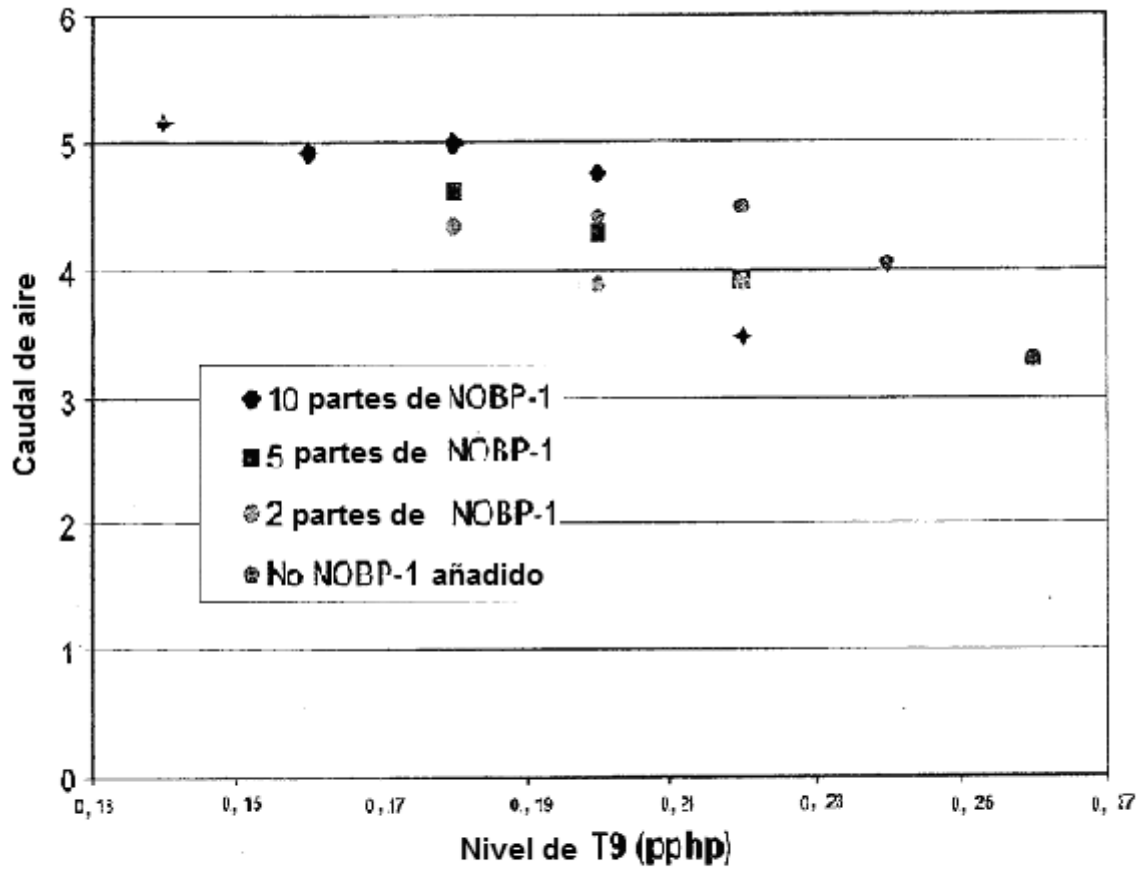


FIG. 1