

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 714**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2011 E 11712363 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2539388**

54 Título: **Poliéter polioles iniciados con poliglicerina polifuncional y material esponjado en bloques de poliuretano de alta resistencia de los mismos**

30 Prioridad:

25.02.2010 US 308268 P

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

08.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CASATI, FRANCOIS M.;
QUINTANILLA, ESTHER;
VAN DER WAL, HANNO R.;
MORLEY, TIMOTHY A. y
MULLAERT, PETER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 547 714 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

Poliéter polioles iniciados con poliglicerina polifuncional y material esponjado en bloques de poliuretano de alta resistencia de los mismos.

Antecedentes de la invención

- 5 Esta invención se refiere a poliéter polioles iniciados con poliglicerina con funcionalidades promedio ajustables y más en particular a la producción de espumas de poliuretano flexibles, de alta calidad, producidas utilizando dichos poliéter polioles.

10 El rápido crecimiento de la industria de los productos oleoquímicos de origen vegetal en Asia y el crecimiento de la producción de biodiesel en el mundo han dado como resultado un abundante suministro de glicerina, dando como resultado una disminución sustancial del precio en el mercado de la glicerina. Una posible aplicación de la glicerina es la formación de poliglicerina para uso como sustancia de partida o iniciador para polioles, incluyendo por ejemplo, espumas de poliuretano flexibles. El uso de poliglicerina para reemplazar iniciadores más caros en la producción de espuma de poliuretano podía conducir a ahorros de coste en la producción de dichas espumas y propiedades mejoradas de la espuma.

15 Las propiedades de las espumas de poliuretano dependen enormemente de las eficacias de espumación y polimerización del poliol que a su vez está gobernado por las propiedades estructurales del iniciador, su funcionalidad y extensión de ramificación, por su peso equivalente (PE), distribución de peso molecular (DPM), relación de óxido de etileno a óxido de propileno (OE/OP), porcentaje de OH primario, subproductos formados y masa molar. Los polioles flexibles presentan funcionalidad, denominada funcionalidad final o real, que siempre es menor que la funcionalidad de la sustancia de partida o nominal. Esto es debido a reacciones secundarias (es decir, formaciones de monol y diol) que tienen lugar durante el prolongado tiempo de alcoxilación necesario para conseguir los altos pesos equivalentes deseados (por ej., mayores que 1.000) necesarios para una espuma flexible frente a polioles rígidos con cadenas más cortas (es decir, pesos equivalentes).

20 También se sabe que el tipo de catalizador usado para la alcoxilación influye en el grado de reacciones secundarias. Por ejemplo, KOH da más reacciones secundarias o mayor insaturación (por encima de 0,02 meq/g) que CMD (Catalizador de Metal Doble) que se usa para fabricar polioles con baja insaturación (por debajo de 0,02 meq/g). Por lo tanto, los polioles catalizados por KOH presentan una funcionalidad final menor que los polioles catalizados por CMD fabricados a partir del mismo iniciador con funcionalidad nominal idéntica.

25 También se sabe que las espumas de AR (Alta Resistencia) se fabrican con polioles de peso equivalente alto (mayores que 1.500) y que cuanto mayor es el PE más pronunciadas son las reacciones secundarias que conducen a altas insaturaciones que disminuyen la funcionalidad final.

30 En general, los polioles de mayor funcionalidad (es decir, con una funcionalidad nominal mayor que 3) dan como resultado espumas más duras y bajas propiedades de TTE (Desgarro, Tracción y Elongación, por sus siglas en inglés). La poliglicerina (poliéter) es un iniciador de alta funcionalidad debido a que su funcionalidad es mayor que 3, proporcionando así un poliol de alta funcionalidad. Normalmente, cuando se usa un poliol de alta funcionalidad para producir espumas flexibles se combina con un poliol de funcionalidad inferior. Esto se puede realizar por mezcla de polioles o, más preferiblemente, por iniciación conjunta de un iniciador de alta funcionalidad (f1) y un iniciador de baja funcionalidad (f2), por ejemplo combinando sacarosa (f1= 8) y agua (f2 = 2) o sorbitol (f1= 6) y glicerol (f2 = 3), para conseguir una funcionalidad nominal entre 2 y 4. Así, para aprovechar los ahorros de coste posiblemente proporcionados por el uso de glicerina para formar poliglicerina como un iniciador para producción de espuma de poliuretano flexible, sería deseable producir iniciadores de poliglicerina con funcionalidad ajustable y producir poliéter polioles de peso equivalente alto a partir de dicha poliglicerina de funcionalidad ajustable para optimizar propiedades de la espuma, especialmente las TTE de la espuma.

35 La Patente de EE.UU. Nº 6.710.096 describe el ajuste de funcionalidad de poliol final por el uso de iniciadores polifuncionales basados en hidrolizado de almidón y opcionalmente un segundo iniciador no aprovechándose de ese modo los ahorros de coste potenciales por el uso de poliglicerina como el iniciador. Esos procedimientos conocidos usando polioles basados en poliglicerina como iniciadores no proporcionan funcionalidad ajustable sino que más bien dependen de: (1) limitar el nivel de polioles usados en la formulación (es decir, limitado a < 50% de poliol) (véase la patente japonesa JP 2005232382; (2) uso de la poliglicerina exclusivamente como reticulador en la formulación (véase la patente japonesa JP 4010174) o (3) usado como polioles hidrófilos para aplicaciones de espuma especiales (patente japonesa JP 44011671).

40 Se sabe que la estructura del iniciador influye en la distribución de peso molecular del poliol final. Por ejemplo, TMP (trimetilolpropano) con tres hidroxilos primarios normalmente proporciona una distribución más regular de pesos equivalentes que la glicerina que contiene un resto hidroxilo secundario. Una característica de la química de la poliglicerina es permitir el ajuste del iniciador en términos de hidroxilos primarios y secundarios, así como el grado de ramificación, para optimizar así la DPM del poliol final para conseguir propiedades de la espuma mejoradas.

45 También se sabe que los polioles con distribuciones de peso molecular amplias no son deseables debido a sus

relativamente altas viscosidades, que puede afectar negativamente a las formulaciones de poliuretano. Además, se sabe que los polioles con distribuciones de peso molecular estrechas dan como resultado en general poliuretanos con mejores propiedades físicas.

5 Además se sabe producir polioles de alta funcionalidad con distribuciones de peso equivalente estrechas para espumas rígidas fabricadas usando iniciadores de poliglicerina como se describe en las patentes alemanas DE 1814923, DE 1109649 y la Patente de EE.UU. 20100029799. Las espumas rígidas presentan celdas cerradas para aplicación de aislamiento térmico y propiedades TTE no medibles. Dichos polioles rígidos presentan altas viscosidades.

10 Se ha encontrado sorprendentemente que las poliglicerinas de la presente invención proporcionan, cuando se alcoxilan, polioles de alto peso molecular con viscosidades relativamente bajas y cuando se usan para producir espumas flexibles llevan propiedades físicas mejoradas, especialmente TTE mejoradas comparado con la tecnología de iniciación conjunta conocida.

Otro aspecto de la invención proporciona espumas de poliuretano flexibles de material esponjado en bloques que se pueden manipular y transportar sin daños físicos por desgarro de la espuma.

15 Otro aspecto de usar poliglicerol es que es un líquido en condiciones ambientales mientras los iniciadores de alta funcionalidad convencionales, tales como sorbitol y sacarosa, son sólidos haciéndolos más difíciles de manipular en plantas de fabricación de polioli.

Sumario de la invención

20 La invención proporciona un poliéter polioli alcoxilado de poliglicerina con un peso equivalente de desde 800 a 4.000, en la que el poliéter polioli se forma por la adición catalizada de base de un óxido de alquileo sobre un iniciador de poliglicerina que presenta un intervalo de funcionalidades que varía entre 2 y 16 y que tiene una funcionalidad nominal promedio entre 3 y 7 formada por la polimerización de glicerina, teniendo un PEH mayor que 35, en la el que el poliéter polioli presenta una funcionalidad final entre 1,5 y 6 y una insaturación entre 0,02 meq/g y 1,0 meq/g. Otras realizaciones de la invención proporcionan espumas de poliuretano flexibles producidas usando tales iniciadores de poliglicerina polifuncionales. Algunas realizaciones de la invención proporcionan espumas de poliuretano flexibles que presentan propiedades físicas mejoradas (es decir, TTE) así como características de realización mejoradas.

25 La invención proporciona además un procedimiento para optimizar las propiedades físicas de una espuma de poliuretano flexible por ajuste de una funcionalidad y polidispersidad promedio de un iniciador de poliglicerina, por ajuste de condiciones de tratamiento, por ajuste de composición de óxido de alquileo o por una combinación de cualquiera de los ajustes anteriores durante la producción de un poliéter polioli usado para producir la espuma de poliuretano flexible. Por ejemplo, las mejoras proporcionadas además por diversas realizaciones de la invención incluyen la optimización del tratamiento de la espuma, es decir, fabricación de la espuma por ajuste de la funcionalidad promedio del polioli y peso equivalente. Además, las realizaciones de la invención proporcionan procedimientos para ajuste de propiedades de la espuma flexible proporcionando un polioli con funcionalidades múltiples secuenciales. Esto es, algunos aspectos de la invención proporcionan un procedimiento para diseñar, por ajuste de parámetros experimentales y materiales de alimentación, un iniciador de polioli basado en poliglicerina que se usa para diseñar además un polioli final por ajuste de las condiciones de alcoxilación.

30 La invención también proporciona un procedimiento para producir un polímero de poliuretano por reacción de una mezcla que comprende: un polioli que comprende entre 5% en peso y 100% en peso del poliéter polioli alcoxilado de poliglicerina; al menos un isocianato orgánico y una amina y/o un catalizador de sal de metal; opcionalmente en presencia de un agente soplador. En algunos aspectos, el iniciador de polioli es poliglicerina formada por la polimerización de glicidol de glicerina que tiene lugar a temperaturas menores que 130°C o policondensación de glicerina a temperaturas mayores que 210 °C.

35 En otro aspecto de la invención, se proporciona una espuma de poliuretano flexible que comprende un polioli iniciado por el producto de reacción de una poliglicerina formada por la polimerización de glicidol de glicerina, al menos un isocianato orgánico y un catalizador de amina.

Descripción de las realizaciones preferidas

- 5 Las realizaciones de la invención proporcionan poliéter polioles alcoxilados de poliglicerina que tienen una funcionalidad de polirol promedio (“funcionalidad final” o “funcionalidad promedio”) que se puede ajustar cambiando la funcionalidad promedio del iniciador (“funcionalidad nominal”) o introduciendo reacciones secundarias durante la alcoxilación o ambos. Ajustando la funcionalidad final del polirol es posible optimizar la procesabilidad de la espumación o las características físicas de la espuma flexible o ambas.
- 10 Las realizaciones de la presente invención se basan en la polimerización controlada de glicerol produciendo de ese modo poliglicerina que se usa con posterioridad como un material de partida. El procedimiento inventivo proporciona polioles con funcionalidades múltiples, secuenciales. Adicionalmente, es posible un intervalo de diferentes pesos equivalentes debido diferentes reactividades de estos iniciadores con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u otros agentes alcoxilantes conocidos.
- 15 En una realización preferida de la invención, se producen polioles iniciados con poliglicerina polifuncionales usando poliglicerina producida por la polimerización de glicerina. La glicerina puede ser de cualquier fuente y se usa para producir poliglicerina con al menos 5% y hasta 100% de glicerina incorporado en la poliglicerina.
- 20 La composición de poliglicerina se ajusta durante la policondensación controlando la cantidad de agua liberada por la reacción y deteniendo la reacción cuando se obtiene la cantidad deseada. Se puede dejar glicerina libre en el iniciador de poliglicerina debido a que el polirol se usa para espumas flexibles. Las condiciones para dicha policondensación son similares a las descritas en la Patente de EE.UU. 20090082483.
- En otro aspecto de la invención, se hacer reaccionar glicidol con glicerina en presencia de un catalizador alcalino, tal como KOH, a temperaturas bajas para optimizar la formación del producto lineal. La funcionalidad nominal de este material de partida es al menos 2 y hasta 16. La relación molar de glicerina a glicidol puede oscilar desde 1:1 a 1:5.
- 25 En realizaciones alternativas de la invención, se hacer reaccionar la glicerina con otros polioles, tales como pentaeritritol o trimetilolpropano (TMP), o alternativamente aminas, tales como EDA. Otros agentes reaccionantes conjuntos más pueden incluir epóxidos, ácidos o ésteres.
- En otras realizaciones más, se puede hacer reaccionar la poliglicerina con otros polioles tales como pentaeritritol o TMP, o aminas tales como EDA. En otras realizaciones más de la invención, la poliglicerina se puede hacer reaccionar conjuntamente con otros compuestos funcionales, tales como epóxidos, ácidos o ésteres.
- 30 En otra realización más, se usa el iniciador de poliglicerina como un iniciador conjunto con un polialcohol, un aminoalcohol o una amina que soporta funciones amina secundaria o primaria, o mezclas de los mismos, para fabricar un polirol flexible.
- En otra realización más, el iniciador de poliglicerina se prepara haciendo reaccionar glicerina y glicidol eventualmente con un aminoalcohol que soporta un resto amina terciaria capaz de proporcionar funciones autocatalíticas para las reacciones de poliuretano al polirol, una vez que este iniciador de poliglicerina-aminoalcohol es alcoxilado. Un ejemplo de un aminoalcohol autocatalítico útil en algunas realizaciones de la invención es N-metil-dietanolamina.
- 35 Las poliglicerinias producidas de acuerdo con realizaciones de la invención comprenden un mínimo de tres funcionalidades. El poliéter polirol iniciado con poliglicerinias presenta una funcionalidad final de entre 1,5 y 6, con la funcionalidad final exacta adaptada para satisfacer los requerimientos de realización del poliéter polirol deseado. Los poliéter polioles alcoxilados de poliglicerina inventivos presentan una insaturación de 0,02 to 1,0 meq/g. El peso equivalente del polirol puede oscilar de 800 a 4.000.
- 40 Se pueden hacer reaccionar polioles con isocianatos para formar poliuretanos. Los poliéter polioles basados en glicerina/poliglicerina de glicidol útiles en la invención se pueden usar para producir espumas de poliuretano, comprendiendo entre 2% y 100% del componente de polirol. Otros polioles que se pueden combinar con el polirol de poliglicerina son poliéter, poliésteres y polioles de copolímeros, es decir polioles con polimerización in situ de estireno y acrilonitrilo, o PIPA (Polirol de poliadición) o polioles de PHD (DolyHarnstoff).
- 45 Se puede usar cualquier isocianato (por ejemplo, TDI (diisocianato de tolueno), MDI, PMDI, isocianato alifático, etc...), prepolímeros y mezclas de los mismos para producir poliuretanos basados en poliéter polioles usando la glicerina/poliglicerina de glicidol de la presente invención. La densidad de la espuma resultante puede variar entre 5 kg/m³ y 500 kg/m³.
- 50 Las realizaciones de la invención proporcionan poliéter polioles iniciados por poliglicerina con funcionalidades promedio ajustables y ajuste de funcionalidades múltiples. Los polioles producidos en realizaciones de la invención se pueden usar en cualquier aplicación de espuma flexible de poliuretano y proporcionan además optimización del tratamiento de la espuma, es decir, fabricación de espuma mediante ajuste de la funcionalidad promedio del polirol y pesos equivalentes. En realizaciones preferidas de la invención, las poliglicerinias presentan funcionalidad múltiple, que permite el “ajuste” de propiedades de la espuma flexible.
- 55

Los isocianatos que se pueden usar con los polioles iniciados por poliglicerina polifuncionales de la presente invención incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos. Los isocianatos aromáticos, especialmente los poliisocianatos aromáticos son preferidos. Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen: diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos ya mencionados y mezclas de los mismos.

Ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen los isómeros 4,4', 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI), mezclas de los mismos y mezclas MDI poliméricas y monoméricas tolueno-2,4- y 2,6-diisocianatos (TDI), TDI modificados de biuret, isocianatos polimerizados, m- y p-fenilendiisocianato, chlorofenileno-2,4-diisocianato, difenileno-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenil-metano-4,4'-diisocianato y difeniléterdiisocianato y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifenil éter.

Para la producción de espumas flexibles, los poliisocianatos preferidos son los tolueno-2,4- y 2,6-diisocianatos o mezclas de isómeros MDI o combinaciones de TDI/MDI o TDI/MDI polimérico o prepolímeros preparados de ahí.

Para espuma flexible, los poliisocianatos orgánicos y los compuestos reactivos de isocianato se hacen reaccionar en tales cantidades que el índice de isocianato, definido como el número o los equivalentes de grupos NCO dividido por el número total de equivalentes de átomo de hidrógeno reactivos de isocianato multiplicado por 100, oscila de 50 a 120 y preferiblemente entre 80 y 115.

Las composiciones de poliuretano de la presente invención pueden comprender además otros componentes que se emplean convencionalmente en sistemas polimerizables. Estos componentes incluyen, pero no se limitan a, catalizadores, disolventes, plastificantes, pigmentos, colorantes, tintes, tensioactivos, espesantes, estabilizadores del calor, agentes de igualación, agentes anti-agrietamiento, cargas, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de luz ultravioleta y similares. Los aditivos tales como activadores, estabilizantes térmicos, absorbedores de luz ultravioleta, etc., se pueden dispersar de manera íntima en la mezcla de reacción y llegar a ser de ese modo aparentemente una parte integral del polímero. Los antioxidantes preferidos son compuestos fenólicos estéricamente impedidos. Los estabilizantes tales como fosfitos orgánicos son también útiles. Los inhibidores UV preferidos son compuestos de benzotriazol.

Las químicas y los procedimientos para producir espumas de poliuretano flexibles por elevación libre o moldeado, continuo o discontinuo, se describen en "Polyurethane Handbook" por G. Oetel et al, editor Hanser, 1.994.

Métodos de ensayo usados

a. Métodos de ensayo para propiedades de polioles.

Se usaron MALDI-ToF/MS y HPLC-RI para determinar las cantidades y las identidades de subproductos y la masa molar de los ejemplos y ejemplos comparativos. Se usó HPLC-RI para determinar la funcionalidad promedio, el peso equivalente (PE) y el porcentaje en moles de grupos hidroxilo ("%OH"). Se utilizó RMN de ¹³C para determinar la cantidad de grupos terminales ramificados y grupos OH primarios.

Se realizó Cromatografía Líquida de Alta Realización con Detección del Índice de Refracción (HPLC-RI) como sigue:

Se prepararon muestras por disolución de aproximadamente 100 mg de las muestras de poliglicerina en 5 ml de disolución de acetonitrilo/agua 75/25, para todos los ejemplos y ejemplos comparativos excepto el ejemplo comparativo 2, que se disolvió en una mezcla 80/20 de mezcla acetonitrilo/agua.

La disolución de fase móvil fue una mezcla de ACN/H₂O 75/25. Se separaron los componentes usando elución isocrática con detección del índice de refracción. Se usó una columna Varian Microsorb-MV 100-3 Amino (100 x 4,6 mm 3 μm) y un detector IR Agilent 1200 G1362A con una temperatura IR de 35 °C y una anchura de pico IR de >0,2 min.

El porcentaje en moles de grupos hidroxilo datos de % OH se calcularon a partir de los datos de HPLC-RI de acuerdo con la siguiente ecuación (1):

$$\% - OH = \frac{\sum \% - OH_i * mol_i}{\sum mol_i}$$

(1) donde,

$$\% - OH_i = \left(\frac{M_{OH} * F_i}{M_{pl}} \right) * 100 \quad \text{donde } M_{OH} = 17 \text{ g/mol.}$$

donde el subíndice "i" se refiere a componente i.

La masa molar de las muestras se determinó de los cromatogramas HPLC y de los espectros MALDI-ToF/MS. Los

valores de M determinados por HPLC-RI se calcularon según la ecuación (2) a continuación:

$$M_p = \frac{\sum M_n \cdot \text{área} - \%_i}{\sum \text{área} - \%_i} \quad (2)$$

5 A partir del % de área de cada pico. Se calcularon los valores de M dividiendo el peso total de la muestra por el número total de moléculas y se asumió que la respuesta del detector de IR de cada pico (en % de área) iguala al % en peso.

Se prepararon muestras para análisis MALDI-ToF/MS disolviendo las muestras de poliglicerina en THF, 2 mg/ml. Se usaron 20 mg de ditranol /ml de THF como la matriz y se usó 1 mg de Nal /ml de THF como la sal. Las tres disoluciones se mezclaron después en la proporción 1: 2: 1 previamente a inyección.

10 Se prepararon muestras para RMN de ¹³C disolviendo 2 g de la poliglicerina en 2 ml de DMSO-d6 (conteniendo acetilacetato de Cr (III) 0,025 M) en un tubo de RMN de 10 mm. Se realizaron adquisiciones de ¹³C de entrada inversa para obtener espectros semicuantitativos.

Se calculó el peso equivalente como Mn/Fi = PE. El PE difiere cuando se usa el M de HPLC-RI o MALDI-ToF/MS en el cálculo. En los dos casos, se usaron Fi determinados por el método HPLC-RI para calcular PE.

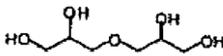
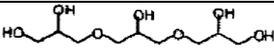
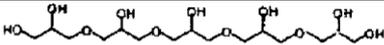
b. Métodos de ensayo para propiedades de la espuma.

15 Se midieron la densidad, resistencia, flujo de aire y resistencia al desgarro de acuerdo con ASTM 3574-05. Se midieron la dureza CFD y el porcentaje de histéresis según Peugeot D41.1003.386. La deformación permanente por compresión en húmedo con envoltura se mide según Renault RP 1637-81. La resistencia a la tracción y la elongación en la rotura se miden según ISO 1798.

Ejemplos y ejemplos comparativos de poliglicerina

20 Se produjeron los ejemplos de poliglicerina PG-1, PG-2, PG-3 y PG-4 en presencia de KOH (0,5% en moles) por la reacción de glicerina, como el iniciador, y glicidol por polimerización de glicidol en las relaciones mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1

Compuestos iniciadores	Descripción	Funcionalidad teórica, F _t
	PG-1: 1 mol de glicerina + 1 mol de glicidol	4
	PG-2: 1 mol de glicerina + 2 moles de glicidol	5
	PG-3: 1 mol de glicerina + 3 moles de glicidol	6
	PG-4: 1 mol de glicerina + 4 moles de glicidol	7

La temperatura del reactor se mantuvo a aproximadamente 100 °C.

25 El Ejemplo de poliglicerina PG-5, que es una composición de oligómero promedio de tetraglicerina, se preparó por la condensación de glicerina en presencia de Na₂CO₃ al 0,3% a 245°C.

La Tabla 2 a continuación resume los datos de HPLC-RI por ejemplo PG-2, incluyendo el grado de polimerización, la funcionalidad teórica (F), el peso molecular, % en peso para los picos de componente y la funcionalidad promedio (es decir, 4,9) para el ejemplo PG-2.

30

Tabla 2

Pico	DP	F	M	Recuento área	% de área = % peso	mol	F*mol	F
glicerina	1	3	92,1	1.172.889	8,0	0,087	0,261	
2-gli	2	4	166,2	2.878.916	19,7	0,119	0,474	
3-gli	3	5	240,3	3.316.109	22,7	0,094	0,472	
4-gli	4	6	314,3	2.825.466	19,3	0,061	0,369	
5-gli	5	7	388,4	1.960.303	13,4	0,035	0,242	
6-gli	6	8	462,5	1.201.342	8,2	0,018	0,142	
7-gli	7	9	536,6	661.246	4,5	0,008	0,076	
8-gli	8	10	610,7	330.718	2,3	0,004	0,037	
9-gli	9	11	684,7	160.305	1,1	0,002	0,018	
10-gli	10	12	758,8	76.100	0,5	0,001	0,008	
11-gli	11	13	832,9	36.048	0,2	0,000	0,004	
				14.619.443	100	0,429	2,103	4,9

5 La Tabla 3 a continuación resume los datos de HPLC-RI para el ejemplo PG-4, incluyendo el grado de polimerización, la funcionalidad teórica (F), el peso molecular, % en peso para los picos de componente del ejemplo PG-4. La funcionalidad promedio del ejemplo PG-4 fue 6,5.

Tabla 3

PG-4-A	DP	F	M	Recuento área	% área=% en peso	mol	% en moles
Glicerina	1	3	92,1	296.260	2,3	0,025	8,9
2-gli	2	4	166,2	889.857	7,0	0,042	14,8
3-gli	3	5	240,3	1.447.039	11,4	0,047	16,6
4-gli	4	6	314,3	1.829.291	14,4	0,046	16,1
5-gli	5	7	388,4	1.885.802	14,9	0,038	13,4
6-gli	6	8	462,5	1.737.219	13,7	0,030	10,4
7-gli	7	9	536,6	1.462.505	11,5	0,021	7,5
8-gli	8	10	610,7	1.130.683	8,9	0,015	5,1
9-gli	9	11	684,7	802.502	6,3	0,009	3,2
10-gli	10	12	758,8	532.156	4,2	0,006	1,9
11-gli	11	13	832,9	351.929	2,8	0,003	1,2
12-gli	12	14	907,0	223.238	1,8	0,002	0,7
13-gli	13	15	981,1	108.947	0,9	0,001	0,3
Σ				12.697.430	100	0,286	100

ES 2 547 714 T3

La Tabla 4 a continuación resume los datos de HPLC-RI para el ejemplo comparativo PG-5, incluyendo el grado de polimerización, la funcionalidad teórica (F), el peso molecular, % en peso para los picos de componente y la funcionalidad promedio (es decir, 4,7) para el ejemplo PG-5.

5 Tabla 4

PG-5	DP	F	M	Recuento área	% área = % peso	mol	% moles en
Glicerina	1	3	92,1	1.836.058	13,2	0,144	30,5
2-gli	2	4	166,2	3.228.250	23,3	0,140	29,7
3-gli	3	5	240,3	2.723.074	19,6	0,082	17,3
4-gli	4	6	314,3	1.983.123	14,3	0,045	9,7
5-gli	5	7	388,4	1.344.827	9,7	0,025	5,3
6-gli	6	8	462,5	919.367	6,6	0,014	3,0
7-gli	7	9	536,6	622.256	4,5	0,008	1,8
8-gli	8	10	610,7	437.185	3,2	0,005	1,1
9-gli	9	11	684,7	296.409	2,1	0,003	0,7
10-gli	10	12	758,8	196.510	1,4	0,002	0,4
11-gli	11	13	832,9	132.835	1,0	0,001	0,2
12-gli	12	14	907,0	76.982	0,6	0,001	0,1
13-gli	13	15	981,1	47.991	0,3	0,000	0,1
14-gli	14	16	1.055,1	20.982	0,2	0,000	0,0
Σ				138.658.49	100,0	0,471	100

La Tabla 5 a continuación resume los datos de HPLC-RI, MALDI-ToF y RMN para peso molecular bajo, compuestos cíclicos de BM, monómero libre y ramificación de PG-1, PG-2, PG-3, PG-4 y PG-5.

Tabla 5

Muestra	HPLC-RI	RMN		MALDI	
	Compuestos Cíclicos de BM (% en peso)	Glicerina libre (% en peso)	Grupos terminales ramificados (% en moles)	OH primario (% en moles)	Distribución
PG-1	0,9	23,3	-	-	1
PG-2	1,5	8	24	45	1
PG-3	1,0	4,2	24	47	1
PG-4	1,0	2,3	-	-	1
PG-5	10,1	12,3	28	59	2

Como es evidente a partir de la Tabla 5 la cantidad de compuestos cíclicos es significativamente menor en los ejemplos PG-1 a PG-4 que en el ejemplo PG-5. Además, el monómero libre (es decir, glicerina) es menor en PG-2, PG-3 y PG-4 que en el ejemplo PG-5. PG-5 contiene menos cantidad de OH primario que demuestra menos linealidad en comparación con PG-1, PG-2, PG-3 y PG-4.

5 Producción de polioliol iniciado por poliglicerina

Se prepararon polioxipropileno polioles iniciados por poliglicerina por propoxilación de los iniciadores de poliglicerina, usando catalizadores de KOH y taponándolos con aproximadamente 16,0% en peso de óxido de etileno, temperatura 130 °C. El lote de final de KOH sumó aproximadamente 2.000 ppm. Se obtuvieron pesos equivalentes de hidroxilo (PEH) de aproximadamente 1.902 simulando el VORALUX™ HF505 descrito en otra parte.

10 La Tabla 6 resume los índices de hidroxilo, las funcionalidades nominal y real para los polioles finales iniciados con PG-2, PG-4 y PG-5, respectivamente. También se incluyen las propiedades de VORALUX HF-505 para fines comparativos.

Tabla 6

Muestra	Índice de Hidroxilo, mg/g	Funcionalidad Nominal	Funcionalidad Real	Viscosidad, 25° cSt (x10 ⁻⁶ m ² /s)
PL-PG2	28,0	4,9	2,9	1.430
PL-PG4	26,8	6,5	4,2	1.580
PL-PG5	28,6	4,7	2,7	1.330
HF505	29,5	5,4	3,4	1.500

Ejemplos y ejemplos comparativos de poliuretano.

15 Se produjeron espumas de poliuretano flexibles utilizando los polioles PL-PG2, PL-PG4 y PL-PG5 combinados con otros polioles, incluyendo polioles de copolímeros SAN. Los ejemplos comparativos utilizaron VORALUX HF-505 como se muestra y se describe a continuación.

Una descripción de las materias primas usadas en los ejemplos es como sigue. SPECFLEX™ NC 632 es un polioxipropileno polioxietileno polioliol de peso equivalente 1.700 iniciado con una mezcla de glicerol y sorbitol, disponible en The Dow Chemical Company. SPECFLEX™ NC700 es un poliéter polioliol injertado que contiene copolímero polioliol basado en SAN al 40%, disponible en The Dow Chemical Company. VORALUX™ HF505 es un polioxipropileno polioliol iniciado de sorbitol taponado con aproximadamente 16% en peso de óxido de etileno con un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 1.902 y está disponible en The Dow Chemical Company. DEOA es dlietanolamina 99% disponible en Aldrich Company. DABCO 33LV es una disolución al 33% en peso de trietilenodiamina en propilenglicol, disponible en Air Products and Chemicals, Inc. NIAX™ A-1 es un catalizador de amina terciaria disponible en Momentive Performance Materials. NIAX™ A-300 es un catalizador de amina terciaria disponible en Momentive Performance Materials. TEGOSTAB™ B8715LF es un tensioactivo basado en silicio disponible en Evonik Industries. TEGOSTAB™ B8719LF es un tensioactivo basado en silicio disponible en Evonik Industries. SPECFLEX™ TM 20 es un Voranate T-80 al 80% (2,4 TDI al 80% en peso y 2,6 TDI al 20% en peso) y Voranate M-229 al 20% (un MDI polimérico) en peso de mezcla, disponible en The Dow Chemical Company. VORANOL™ CP 1421 es un polioxietileno polioliol iniciado por glicerol con un índice de hidroxilo promedio de 32, disponible en The Dow Chemical Company. ORTEGOL 204 es un estabilizante de bloque disponible en Evonik Industries. KOSMOS 54 es un catalizador de ricinoleato de cinc disponible en Evonik Industries. TEGOSTAG™ B8681 es un estabilizante de espuma basado en polisiloxano-poliéter comercialmente disponible en Goldschmidt AG. VORANATE™ T80 es una mezcla 80/20 de los isómeros 2,4 y 2,6 TDI, disponibles en The Dow Chemical Company. ORTEGOL™ 204 es un reticulador patentado que contiene agua, disponible en Evonik Industries.

Las Tablas 7-9 ilustran varias espumas a base de poliéter polioliol de alta resistencia incluyendo ejemplos formados utilizando los polioles iniciados por poliglicerina, los PL- PG, de la presente invención y ejemplos comparativos. Cada una de las espumas de los ejemplos 1 a 5 fueron espumas moldeadas obtenidas a partir de realizaciones mezcladas a mano.

ES 2 547 714 T3

Tabla 7

	Ej. Comp. 1	Ej.1	Ej.2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Specflex NC632			10			10
Specflex NC700	30	30	30	30	30	30
Voralux HF505	70					
PL-PG-5		70	60			
PL-PG-2				70		60
PL-PG-4					70	
Agua	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
DEOA 99%	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Dabco 33LV	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
NiAx A-1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
NiAx A-300	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tegostab B8715LF	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tegostab B8719LF	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Índice Specflex TM20	100	100	100	100	100	100
Tiempo de salida del molde (s)	NA	36	31	35	33	33
Tiempo de Desmoldeo (min)	6	6	6	6	6	6
Parte peso (g)	455	453	447	454	467	453
Dens. núcleo	47,1	47,7	45	47,1	47,3	45,9
CFD 50% (Kpa)	7,3	6,1	5,8	6,2	7,4	6,0
% histéresis	78,2	78,0	80,2	79,6	79,1	80,3
Factor Sag	2,7	2,8	2,7	2,8	2,6	2,7
Flujo de aire [cfm (x1,7 m ³ /h)	3,6	4,3	4,1	4,3	3,5	3,6
Resistencia (%)	65	63	70	69	66	69
Carcasa CS húmedo al 70%	38,7	40,1	38,9	38,9	33,6	36,3
CS (CD) al 50%	7,5	8,1	6,0	8,4	7,6	6,7
CS (CD) al 75%	7,1	6,9	5,6	6,7	6,0	5,9
Resistencia a la tracción (Kpa)	149	151	138	148	138	147
Elongación (%)	96	107	99	104	90	108
Resistencia al desgarro (N/m)	254	285	286	278	227	278

La Tabla 7 ilustra que las espumas fabricadas de polioles iniciados por poliglicerina, PL-PG2, PL-PG4 y PL-PG5 presentan valores de TTE comparables o mayores que las espumas comparativas basadas en Voralux* HF 505, por ej., Ej. Comparativo 1. Son de importancia las propiedades mejoradas de Resistencia al Desgarro de la espuma que presenta menos desgarro cuando se fabrican asientos para automóviles. Además, los valores de flujo de aire de la

ES 2 547 714 T3

espuma mejorados confirman el buen procesamiento de estas almohadillas moldeadas.

Las espumas ilustradas en las Tablas 8 y 9 son espumas de elevación libre producidas por mezclamiento a mano. Los ejemplos 6 a 15 ilustran que las espumas fabricadas de polioles de poliglicerina son al menos iguales y en muchos casos superiores en las TTE en comparación con las espumas del ejemplo comparativo producidas usando Voralux HF 505, por ejemplo, Ejemplo Comparativo 2, a dureza de la espuma equivalente (valores de CFD al 50%) y presentan resistencia de la espuma mejorada. Así, un ajuste de la estructura del iniciador de poliglicerina se puede aplicar para optimizar y mejorar las propiedades de la espuma, incluyendo aquéllas propiedades útiles en la manipulación y el transporte de material esponjado en bloques de tamaño especificado en metros cúbicos en el que preferiblemente se evita y/o minimiza el costoso daño de desgarro.

5

10

Tabla 8

	Ej. Comp. 2	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Specflex NC632			10			10
Voralux HL400	35	35	35	35	35	35
Voralux HF505	65					
PL-PG-5		65	55			
PL-PG-2				65		55
PL-PG-4					65	
Voranol CP 1421	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ortegol 204	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Agua	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
DEOA 99%	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Dabco 33LV	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Niax A-1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Kosmos 54	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tegostab B8681	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Octoato Estannoso	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Índice Voranate T80	105	105	105	105	105	105
Dens. núcleo	35,4	36,1	36,1	36,1	36,8	36,1
CFD 50% (KPa)	4,5	4,5	4,5	4,6	4,9	4,4
% Histéresis	68,2	69,9	69,8	69,5	69,3	70
Factor Sag	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Flujo de aire [cfm (x1,7 m ³ /h)]	0,9	0,9	0,9	0,5	0,9	0,9
Resistencia (%)	48	49	49	49	47	50
CS (CD) al 50%	8,7	9,6	9,6	9,4	8,9	10,1
CS (CD) al 75%	6,9	8,4	7,6	7,4	7,6	7,9
Resistencia a la Tracción (KPa)	99	114	119	99	94	115
Elongación (%)	116	131	138	120	112	136
Resistencia al Desgarro (N/m)	266	310	293	297	262	299

ES 2 547 714 T3

Tabla 9

	Comp. Ej. 3	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
Specflex NC632			10			10
Voralux HL400	50	50	40	50	50	40
Voralux HF505	50					
PL-PG-5		50	50			
PL-PG-2				50		50
PL-PG-4					50	
Voranol CP 1421	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ortegol 204	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Agua	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
DEOA 99%	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Dabco 33LV	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Niax A-1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Kosmos 54	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Octoato Estannoso	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tegostab B8681	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Índice Voranate T80	110	110	110	110	110	110
Dens. núcleo	33,9	35,3	35,3	34,8	35,4	35,6
CFD 50% (KPa)	5,9	5,9	5,1	5,9	6,1	5,2
% histéresis	62,2	64	67,4	63,3	64,31	70
Factor Sag	2,9	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Flujo de aire [cfm (x1,7 m ³ /h)]	1,6	1,3	1,3	1,5	1,2	1,3
Resistencia (%)	42	45	49	44	44	48
CS (CD) al 50%	11,8	10,9	10,2	12,1	11,6	10,8
CS (CD) al 75%	9,8	9,5	8,2	9,2	9,8	8,7
Resistencia a la tracción (Kpa)	130	142	124	134	132	114
Elongación (%)	115	125	125	118	116	119
Resistencia al Desgarro (N/m)	341	369	320	388	356	343

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un poliéter poliol alcoxilado de poliglicerina con un peso equivalente de desde 800 a 4.000, en el que el poliéter poliol alcoxilado de poliglicerina se forma por la adición catalizada de base de un óxido de alquileo sobre un iniciador de poliglicerina que presenta un intervalo de funcionalidades que varía entre 2 y 16 y que tiene una funcionalidad nominal promedio entre 3 y 7 formada por la polimerización de glicerina, que tiene un PEH mayor que 35, en el que el poliéter poliol alcoxilado de poliglicerina presenta una funcionalidad final entre 1,5 y 6 y una insaturación entre 0,02 meq/g y 1,0 meq/g.
- 10 2. El poliéter poliol alcoxilado de poliglicerina según la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo es óxido de propileno, óxido de etileno o una combinación de óxidos de propileno y etileno.
3. El poliéter poliol alcoxilado de poliglicerina según la reivindicación 1, en el que el iniciador de poliglicerina comprende al menos tres funcionalidades nominales diferentes.
4. El poliéter poliol alcoxilado de poliglicerina según la reivindicación 1, que tiene una funcionalidad promedio final entre 2 y 5.
- 15 5. Un procedimiento para producir un polímero de poliuretano por reacción de una mezcla que comprende: un poliol que comprende entre 5% en peso y 100% en peso del poliéter poliol alcoxilado de poliglicerina según la reivindicación 1; al menos un isocianato orgánico y una amina y/o catalizador de sal de metal.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la reacción tiene lugar en presencia de un agente soplador y el polímero de poliuretano se produce en la forma de una espuma flexible de poliuretano.
- 20 7. Un procedimiento para optimizar las propiedades físicas de una espuma de poliuretano flexible por ajuste de una funcionalidad y polidispersidad promedio de un iniciador de poliglicerina, por ajuste de las condiciones de tratamiento, por ajuste de la composición de óxido de alquileo o por una combinación de cualquiera de los ajustes anteriores durante la producción de un poliéter poliol alcoxilado de poliglicerina usado para producir la espuma de poliuretano flexible.
- 25 8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que las propiedades físicas optimizadas son una o más de desgarro, resistencia a la tracción y elongación, de la espuma.
9. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la poliglicerina se forma por la policondensación de glicerina a temperaturas mayores que 210 °C.
- 30 10. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la poliglicerina se forma por la polimerización de glicidol de glicerina a temperaturas menores que 130 °C.
11. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el iniciador de poliglicerina se fabrica haciendo reaccionar glicerina y glicidol con un aminoalcohol que tiene al menos un resto amina terciaria.
12. La espuma de poliuretano flexible según la reivindicación 7, en la que la espuma es una espuma de material esponjado en bloques.