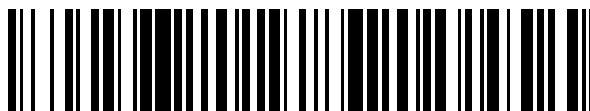


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 092**

51 Int. Cl.:

C08G 77/46 (2006.01)

C08J 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2008 E 08795085 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2183301**

54 Título: **Tensioactivos de copolímero de silicona para su uso en espumas de poliuretano**

30 Prioridad:

10.08.2007 US 964237 P

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

16.11.2015

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
(100.0%)
260 Hudson River Road
Waterford, NY 12188, US**

72 Inventor/es:

**WILLOUGHBY, KENNETH LLOYD;
DAVIS, DAVID y
LO, PETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 551 092 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

Tensioactivos de copolímero de silicona para su uso en espumas de poliuretano

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un tensioactivo de copolímero de silicona novedoso, a métodos para producir el tensioactivo y a un procedimiento para preparar espumas de poliuretano.

En la tecnología del poliuretano actual, se usan tensioactivos de silicona para ayudar y controlar los sitios de para la formación de células, la compatibilización de los componentes químicos y la estabilización de las células en la espuma de poliuretano en desarrollo.

10 Uno de los muchos componentes químicos que deben compatibilizarse en una composición de formación de espuma de poliuretano es el agente de expansión. Los agentes de expansión típicos incluyen, por ejemplo, agua, fluorocarbonos, hidrocloreofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, hidrocarburos, formiato de metilo y/o diversas combinaciones de éstos, que se usan para proporcionar expansión en el proceso de formación de espuma. Estos agentes de expansión presentan niveles variables de solubilidad o compatibilidad con los demás componentes usados en la formación de espumas de poliuretano. El desarrollo y el mantenimiento de un buen emulsionamiento cuando se usan componentes con escasa compatibilidad es crítico para procesar y lograr una calidad aceptable de la espuma de poliuretano.

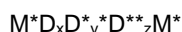
15 Actualmente, los tensioactivos de silicona se usan para emulsionar, nuclear y estabilizar la espuma de poliuretano. Esto se conoce bien en la bibliografía. Los tensioactivos de silicona usados actualmente para una variedad de aplicaciones contienen, por ejemplo, o bien todos los grupos colgantes de poliéter de óxido de etileno que se han hecho reaccionar con la estructura principal de copolímero de siloxano o bien todos los grupos colgantes de óxido de etileno / óxido de propileno.

20 La presente invención proporciona nuevos tensioactivos de silicona y aborda el problema de incompatibilidad de componentes de formación de espuma de poliuretano, con mejoras resultantes en el emulsionamiento y la duración de la emulsión de los componentes de formación de espuma.

25 Los documentos US 4.529.743 A, US 5.981.613 A y US 5.145.879 A dan a conocer copolímeros de bloque de polisiloxano-polioxiálquileo útiles como tensioactivos en composiciones de formación de espuma de PU.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un tensioactivo de copolímero de silicona que comprende la fórmula:



30 en la que:

M^* es $[R^1O(CH(CH_3)CH_2O)_m(CH_2CH_2O)_nR^2-]_a[CH_3-]_{3-a}SiO_{1/2}$

D es $(CH_3)_2SiO_{2/2}$

D^* es $[R^3O(CH_2CH_2O)_oR^4-][CH_3]SiO_{2/2}$

D^{**} es $[R^5O(CH(CH_3)CH_2O)_p(CH_2CH_2O)_qR^6-][CH_3-]SiO_{2/2}$

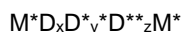
35 cada aparición de R^1 , R^3 y R^5 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo hidrocarbonado monovalente de desde 1 hasta 12 átomos de carbono, grupo R^7_3Si- y $R^7(C=O)-$ en los que R^7 es un hidrocarburo monovalente de desde 1 hasta 18 átomos de carbono;

cada aparición de R^2 , R^4 y R^6 es un hidrocarburo divalente que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

40 cada aparición de a , m , n , o , p , q , x , y y z es independientemente a es de 0 a 1; m es de 0 a 200; n es de 0 a 200; o es de 1 a 200; p es de 1 a 200; q es de 1 a 200; x es de 1 a 100; y es de 1 a 50 y z es de 1 a 50, con la condición de que al menos un R^3 y al menos un R^5 son hidrógeno.

La presente invención proporciona una composición de formación de espuma de poliuretano que comprende:

- a) al menos un polioli;
- b) al menos un poliisocianato;
- c) al menos un catalizador de poliuretano;
- d) al menos un agente de expansión;
- 5 e) una cantidad emulsionante de al menos un copolímero de silicona que tiene la fórmula:



en la que:

M^* es $[R^1O(CH(CH_3)CH_2O)_m(CH_2CH_2O)_nR^2-]_a[CH_3-]_{3-a}SiO_{1/2}$

D es $(CH_3)_2SiO_{2/2}$

10 D^* es $[R^3O(CH_2CH_2O)_oR^4-][CH_3]SiO_{2/2}$

D^{**} es $[R^5O(CH(CH_3)CH_2O)_p(CH_2CH_2O)_qR^6-][CH_3-]SiO_{2/2}$

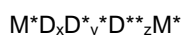
cada aparición de R^1 , R^3 y R^5 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo hidrocarbonado monovalente de desde 1 hasta 12 átomos de carbono, grupo R^7_3Si- y $R^7(C=O)-$ en los que R^7 es un hidrocarburo monovalente de desde 1 hasta 18 átomos de carbono;

15 cada aparición de R^2 , R^4 y R^6 es un hidrocarburo divalente que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

cada aparición de a , m , n , o , p , q , x , y y z es independientemente a es de 0 a 1; m es de 0 a 200; n es de 0 a 200; o es de 1 a 200; p es de 1 a 200; q es de 1 a 200; x es de 1 a 100; y es de 1 a 50 y z es de 1 a 50, con la condición de que al menos un R^3 y al menos un R^5 son hidrógeno;

20 f) opcionalmente, al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en otro polímero y/o copolímero, agente de extensión de cadena, agente de reticulación, agente de expansión no acuoso, carga, refuerzo, pigmento, tinta, tinte, colorante, retardante de la llama, antioxidante, antiozonante, estabilizador frente a UV, agente antiestático, biocida y biostático.

25 También se proporciona un procedimiento para fabricar una espuma de poliuretano que comprende la etapa de hacer reaccionar al menos un polioli con al menos un poliisocianato y una cantidad emulsionante de al menos un tensioactivo de copolímero de silicona que tiene la fórmula general:



en la que:

M^* es $[R^1O(CH(CH_3)CH_2O)_m(CH_2CH_2O)_nR^2-]_a[CH_3-]_{3-a}SiO_{1/2}$

D es $(CH_3)_2SiO_{2/2}$

30 D^* es $[R^3O(CH_2CH_2O)_oR^4-][CH_3]SiO_{2/2}$

D^{**} es $[R^5O(CH(CH_3)CH_2O)_p(CH_2CH_2O)_qR^6-][CH_3-]SiO_{2/2}$

cada aparición de R^1 , R^3 y R^5 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo hidrocarbonado monovalente de desde 1 hasta 12 átomos de carbono, grupo R^7_3Si- y $R^7(C=O)-$ en los que R^7 es un hidrocarburo monovalente de desde 1 hasta 18 átomos de carbono;

35 cada aparición de R^2 , R^4 y R^6 es un hidrocarburo divalente que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

cada aparición de a , m , n , o , p , q , x , y y z es independientemente a es de 0 a 1; m es de 0 a 200; n es de 0 a 200; o es de 1 a 200; p es de 1 a 200; q es de 1 a 200; x es de 1 a 100; y es de 1 a 50 y z es de 1 a 50, con la condición de que al menos un R^3 y al menos un R^5 son hidrógeno, en presencia de un agente de expansión y en condiciones

suficientes para formar la espuma de poliuretano.

El rendimiento emulsionante de los tensioactivos de copolímero de silicona de la presente invención proporciona una estabilización mejorada de las células, el emulsionamiento de los componentes y tiempos de procesamiento prolongados para composiciones de formación de espuma de poliuretano.

5 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación gráfica del tiempo para lograr una emulsión homogénea de los ejemplos comparativos 3 y 4 y el ejemplo 2.

La figura 2 es una representación gráfica del tiempo hasta la separación de fases de los ejemplos comparativos 3 y 4 y el ejemplo 2.

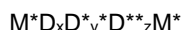
10 Descripción detallada de la invención

Según una realización de la invención, la presente invención proporciona tensioactivos de copolímero de poliéter de silicona que presentan propiedades de emulsionamiento potenciadas que proporcionan tiempos de procesamiento prolongados para composiciones de formación de espuma de poliuretano. Según otra realización, la presente invención proporciona métodos para producir tensioactivos de copolímero de poliéter de silicona que presentan propiedades de emulsionamiento potenciadas en composiciones de formación de espuma de poliuretano. En todavía otra realización de la invención, se proporciona una composición de formación de espuma de poliuretano que comprende una cantidad emulsionante de tensioactivos de copolímero de poliéter de silicona.

Los tensioactivos de copolímero de poliéter de silicona de la presente invención presentan una mezcla de grupos colgantes que consisten en al menos un grupo poliéter terminado en hidroxilo colgante unido al átomo de silicio a través de un enlace silicio-carbono y que contiene al menos una unidad de repetición que puede derivarse de monómero de óxido de etileno y al menos un grupo poliéter terminado en hidroxilo colgante unido al átomo de silicio a través de un enlace silicio-carbono y que contiene al menos una unidad de repetición que puede derivarse de óxido de etileno y al menos una unidad de repetición que puede derivarse de óxido de propileno, unidos a la misma estructura principal de siloxano. Los tensioactivos novedosos son útiles en el emulsionamiento de los materiales usados para fabricar la espuma de poliuretano.

El emulsionamiento potenciado es un efecto deseable para el procesamiento de espumas de uretano, en particular espuma de poliuretano rígida. El emulsionamiento potenciado proporciona tiempos de procesamiento prolongados y productos de espuma finales mejorados. Además, el emulsionamiento mejorado puede dar como resultado la distribución uniforme de los agentes de expansión en la totalidad de la espuma de poliuretano, dando como resultado una estructura de célula regular fina.

Según una realización de la invención, la estructura del tensioactivo de copolímero de silicona de la invención es:



en la que:

M^* es $[R^1O(CH(CH_3)CH_2O)_m(CH_2CH_2O)_nR^2-]_a[CH_3-]_{3-a}SiO_{1/2}$

35 D es $(CH_3)_2SiO_{2/2}$

D^* es $[R^3O(CH_2CH_2O)_oR^4-][CH_3]SiO_{2/2}$

D^{**} es $[R^5O(CH(CH_3)CH_2O)_p(CH_2CH_2O)_qR^6-][CH_3-]SiO_{2/2}$

40 cada aparición de R^1 , R^3 y R^5 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo hidrocarbonado monovalente de desde 1 hasta 12 átomos de carbono, grupo R^7_3Si- y $R^7(C=O)-$ en los que R^7 es un hidrocarburo monovalente de desde 1 hasta 18 átomos de carbono;

cada aparición de R^2 , R^4 y R^6 es un hidrocarburo divalente que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

cada aparición de a , m , n , o , p , q , x , y y z es independientemente a es de 0 a 1; m es de 0 a 200; n es de 0 a 200; o es de 1 a 200; p es de 1 a 200; q es de 1 a 200; x es de 1 a 100; y es de 1 a 50 y z es de 1 a 50, con la condición de que al menos un R^3 y al menos un R^5 son hidrógeno.

En una realización, cada aparición de R¹, R³ y R⁵ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo, arilo, alquenilo o aralquilo monovalente de desde 1 hasta 12 átomos de carbono. Los ejemplos representativos no limitativos incluyen hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, alilo, fenilo, bencilo y similares.

- 5 En otra realización, cada aparición de R², R⁴ y R⁶ es independientemente un grupo alquileo, arileno y aralquileo divalente que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono. Los ejemplos representativos no limitativos incluyen metileno, etileno, propileno, isopropileno, butileno, isobutileno, fenileno, xilileno, y similares.

10 La cadena de poliéter de M* (cuando a es 1) y D** puede componerse para la distribución al azar de las unidades de repetición de oxietileno y oxipropileno, unidades de repetición de bloques de oxietileno y bloques de oxipropileno o combinaciones de las mismas.

15 En una realización específica, cada aparición de R³ y R⁵ es independientemente hidrógeno; cada aparición de R², R⁴ y R⁶ es un alquileo divalente que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono, más preferiblemente desde 3 hasta 4 átomos de carbono y lo más preferiblemente 3 átomos de carbono; a es de 0 a 1 y preferiblemente 0; o es de 1 a 200, preferiblemente de 3 a 50, más preferiblemente desde 5 hasta 25 y lo más preferiblemente desde 10 hasta 15; p es de 1 a 200, preferiblemente desde 3 hasta 100, más preferiblemente desde 5 hasta 50 y lo más preferiblemente desde 15 hasta 35; q es de 1 a 200, preferiblemente desde 3 hasta 100, más preferiblemente desde 5 hasta 50 y lo más preferiblemente desde 15 hasta 35; x es de 1 a 100, preferiblemente desde 10 hasta 85, más preferiblemente desde 25 hasta 75 y lo más preferiblemente desde 50 hasta 70; y es de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 25, más preferiblemente de 1 a 10 y lo más preferiblemente de 2 a 4; y z es de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 25, más preferiblemente de 1 a 10 y lo más preferiblemente de 2 a 4.

20 En otra realización específica, cada aparición de R³ y R⁵ es independientemente hidrógeno; cada aparición de R², R⁴ y R⁶ es un alquileo divalente que contiene de 3 a 4 átomos de carbono; a es 0; o es de 10 a 15; p es de 15 a 35; q es de desde 15 hasta 35; x es de 25 a 75; y es de 1 a 10; y z es de 1 a 10.

25 En todavía otra realización, cada aparición de R³ y R⁵ es independientemente hidrógeno; cada aparición de R², R⁴ y R⁶ es un propileno; a es 0, o es de 10 a 15; p es de 15 a 35; q es de 15 a 35; x es de 50 a 75; y es de 1 a 10 y z es de 1 a 10.

En aún otra realización, cada aparición de R³ y R⁵ es independientemente hidrógeno y la razón molar de y/z es de desde 1/10 hasta 10/1; más preferiblemente desde 1/5 hasta 5/1; y lo más preferiblemente desde 1/2 hasta 2/1.

30 Por consiguiente, los tensioactivos de copolímero de silicona de la presente invención pueden prepararse mediante varios enfoques de síntesis incluyendo la adición por etapas de los poliéteres. Además, los componentes de poliéter de polioxilalquileo se conocen bien en la técnica y/o pueden producirse mediante cualquier procedimiento convencional. Por ejemplo, pueden prepararse poliéteres de polioxilalquileo terminados en hidroxilo que son materiales de partida convenientes en la preparación del terpolímero haciendo reaccionar un alcohol adecuado con óxido de etileno y óxido de propileno (óxido de 1,2-propileno) para producir el copolímero, o con óxido de etileno solo para producir el éter de polioxi-etileno. Alcoholes adecuados son, por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, terc-butanol, y similares; y compuestos de hidroxialqueno, por ejemplo, alcohol alílico, alcohol metálico y similares. En general, el iniciador de alcohol se coloca preferiblemente en un autoclave u otro recipiente de alta presión junto con cantidades catalíticas de un catalizador adecuado, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, otros hidróxidos de metales alcalinos, o sodio u otros metales alcalinos. Se exponen detalles adicionales de la preparación, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 3.980.688.

35 La reacción de alcohol-óxido descrita anteriormente produce un poliéter de polioxilalquileo bloqueado en los extremos con monohidroxilo en el que el otro grupo de bloqueo de extremos es un radical alcoxilo, ariloxilo o alquenoiloxilo. Estos poliéteres pueden convertirse en poliéteres de polioxilalquileo terminados en monoalquenoiloxilo mediante la ocupación de extremos del grupo hidroxilo terminal de dichos copolímeros de poli(oxietileno-oxipropileno) y/o copolímeros polioxi-etileno bloqueados en los extremos con monohidroxilo mediante cualquier medio convencional.

40 El método de producción de los terpolímeros de bloque de polisiloxano-polioxilalquileo novedosos de esta invención puede llevarse a cabo de la misma manera que cualquier método conocido convencional para producir copolímeros de bloque de polisiloxano-polioxilalquileo tales como los descritos, por ejemplo en las patentes estadounidenses n.ºs 2.834.748, 2.920.1150 y 3.801.616. Tales métodos convencionales se han descrito anteriormente. La producción de estas composiciones implica las reacciones químicas comunes de hacer reaccionar, por ejemplo, un poliéter de polioxilalquileo con un polisiloxano que contiene hidrógeno silánico a temperaturas elevadas, por ejemplo, desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 140°C en presencia de un catalizador tal como catalizadores de platino (por ejemplo, ácido cloroplatínico), y similares y opcionalmente en presencia de un disolvente (por ejemplo, hidrocarburos líquidos, tales como alcohol isopropílico y similares) para los reactantes de poliéter de polioxilalquileo

5 y polisiloxano. Pueden emplearse las cantidades de componentes y condiciones de reacción habituales convencionales y esto está dentro de los conocimientos de un experto en la técnica. Por ejemplo, se prefieren cantidades aproximadamente estequiométricas de los reactantes de poliéteres de polialquileno ligeramente superiores y el polisiloxano funcional, aunque la cantidad del catalizador necesaria obviamente sólo es una cantidad catalítica. Por supuesto, las temperaturas de la reacción dependen en gran medida de los reactantes implicados y del terpolímero de bloque de polisiloxano-polioxialquileno deseado.

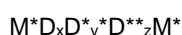
10 Por supuesto, ha de entenderse que los copolímeros de bloque de polisiloxano-polioxialquileno de esta invención pueden contener pequeñas cantidades de otras unidades de siloxilo, por ejemplo grupos SiH (debido a la reacción incompleta de los mismos con el reactante de polioxialquileno) y/o grupos Si-alcóxido o Si-OH debido a la hidrólisis y condensación incompletas de los silanos usados para producir el reactante de siloxano, tal como se da a conocer en la patente estadounidense n.º 4.814.409.

15 Según una realización específica, el tensioactivo de copolímero de silicona de la invención se obtiene haciendo reaccionar al menos un poliéter de poli(oxietileno-oxipropileno) y al menos un poliéter de polioxietileno presentando cada uno de los poliéteres un único grupo olefínico terminal con un hidrosiloxano que presenta dos grupos SiH terminales y ningún grupo SiH en la estructura principal del mismo en condiciones de reacción de hidrosililación, oscilando la razón de grupos olefínicos con respecto a grupos SiH entre 1,0 y 1,3, y preferiblemente entre 1,0 y 1,1, y opcionalmente, ocupando los extremos de un grupo hidroxilo terminal del poliéter etilénicamente insaturado de manera terminal resultante.

20 Según otra realización específica, el tensioactivo de copolímero de silicona de la invención se obtiene haciendo reaccionar al menos un poliéter de poli(oxietileno-oxipropileno) y al menos un poliéter de polioxietileno presentando cada uno de los poliéteres un único grupo olefínico terminal y un único grupo hidroxilo con un hidrosiloxano que presenta al menos dos grupos SiH colgantes en condiciones de reacción de hidrosililación, oscilando la razón de grupos olefínicos con respecto a grupos SiH entre 1,0 y 1,3, y preferiblemente entre 1,0 y 1,1, y opcionalmente, ocupando los extremos de un grupo hidroxilo terminal del poliéter etilénicamente insaturado de manera terminal resultante.

25 Según una realización de la invención, se proporciona una composición de formación de espuma de poliuretano que comprende:

- a) al menos un polioli;
- b) al menos un poliisocianato;
- 30 c) al menos un catalizador de poliuretano;
- d) al menos un agente de expansión;
- e) una cantidad emulsionante de al menos un copolímero de silicona que tiene la fórmula:



en la que:

35 M^* es $[R^1O(CH(CH_3)CH_2O)_m(CH_2CH_2O)_nR^2-]_a[CH_3-]_{3-a}SiO_{1/2}$

D es $(CH_3)_2SiO_{2/2}$

D^* es $[R^3O(CH_2CH_2O)_oR^4-][CH_3]SiO_{2/2}$

D^{**} es $[R^5O(CH(CH_3)CH_2O)_p(CH_2CH_2O)_qR^6-][CH_3-]SiO_{2/2}$

40 cada aparición de R^1 , R^3 y R^5 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo hidrocarbonado monovalente de desde 1 hasta 12 átomos de carbono, grupo R^7_3Si- y $R^7(C=O)-$ en los que R^7 es un hidrocarburo monovalente de desde 1 hasta 18 átomos de carbono;

cada aparición de R^2 , R^4 y R^6 es un hidrocarburo divalente que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

45 cada aparición de a , m , n , o , p , q , x , y y z es independientemente a es de 0 a 1; m es de 0 a 200; n es de 0 a 200; o es de 1 a 200; p es de 1 a 200; q es de 1 a 200; x es de 1 a 100; y es de 1 a 50 y z es de 1 a 50, con la condición de que al menos un R^3 y al menos un R^5 son hidrógeno.

5 Según una realización de la invención, la composición de formación de espuma de poliuretano comprende opcionalmente, al menos un componente adicional, componente (f), seleccionado del grupo que consiste en otro polímero y/o copolímero, agente de extensión de cadena, agente de reticulación, agente de expansión no acuoso, carga, refuerzo, pigmento, tinta, tinte, colorante, retardante de la llama, antioxidante, antiozonante, estabilizador frente a UV, agente antiestático, biocida y biostático.

10 Entre los polioles (a) adecuados para preparar la espuma de poliuretano de la presente invención se encuentran aquéllos que tienen de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular promedio en peso de desde 100 hasta 2000, preferiblemente un peso molecular promedio en peso de desde 400 hasta 1200. Entre los polioles útiles se incluyen poliéter dioles y trioles, poliéster dioles y trioles y poliolefinas polioles terminados en hidroxilo tales como los polibutadieno dioles. Otros polioles útiles incluyen copolímeros de materiales poliméricos injertados sobre la cadena de polioliol principal tales como, por ejemplo, SAN (estireno/acrilonitrilo) o AN (acrilonitrilo) injertados sobre poliéter polioles, denominados comúnmente polioles copoliméricos, polioles derivados de materiales que se producen de manera natural tales como aceite de ricino, aceite de soja modificado químicamente u otros aceites de ácidos grasos modificados químicamente y polioles que resultan de la alcoxilación de tales materiales que se producen de manera natural como aceite de ricino y soja.

20 Polioles (a) preferidos son los poliéter dioles y trioles, particularmente aquéllos derivados de uno o más óxidos de alquileo, óxidos de alquileo sustituidos con fenilo, óxidos de alquileo sustituidos con fenilo y/o éteres cíclicos con apertura de anillo tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno, tetrahidrofurano, y similares, ventajosamente que tienen un peso molecular promedio en peso de desde 100 hasta 2000 y preferiblemente un peso molecular promedio en peso desde 400 hasta 1200. Los ejemplos de tales poliéter dioles incluyen, por ejemplo, Pluracol P410R (Pluracol es una marca registrada de BASF).

25 Los poliisocianatos (b) adecuados incluyen, por ejemplo, diisocianato de metilendifenileno (MDI) incluyendo los isómeros 4,4' y 2,4' y las formas poliméricas de MDI denominados a veces MDI polimérico; prepolímeros de isocianato de MDI producidos a partir de la reacción de MDI con polioles; versiones modificadas tales como MDI modificado con uretonimina; y combinaciones en cualquier proporción de las variantes MDI mencionadas anteriormente. En la invención pueden usarse un diisocianato de tolueno (TDI) adecuado, incluyendo los isómeros 2,4 y 2,6 y prepolímeros de isocianato de TDI producidos a partir de la reacción de TDI con polioles, u otros isocianatos aromáticos o alifáticos y versiones modificadas incluyendo modificación con uretonimina y prepolímeros de estos isocianatos.

30 El/los catalizador(es) (c) incluye(n) carboxilatos de metales alcalinos tales como octoato de potasio, acetato de potasio, acetato de sodio y octoato de sodio, catalizadores basados en metales pesados tales como los de mercurio o plomo, catalizadores de amina terciaria-uretano tales como N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina, por ejemplo Nix C-5 y catalizadores de sales de amonio cuaternario tales como carboxilato de amonio cuaternario. Otros catalizadores de uretano (c) útiles incluyen catalizadores organometálicos de formación de espuma tales como acetoacetato de níquel, acetoacetato de hierro, catalizadores basados en estaño, catalizadores basados en bismuto y catalizadores basados en zinc.

40 Uno o más agentes de expansión (d), o bien del tipo físico y/o bien del tipo químico, pueden incluirse en la mezcla de reacción. Los agentes de expansión físicos típicos incluyen, por ejemplo, fluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, hidrocarburos, formiato de metilo y/o diversas combinaciones de éstos, que se usan para proporcionar expansión en el proceso de formación de espuma. Un agente de expansión químico típico es agua, que reacciona con isocianatos en la mezcla de reacción de formación de espuma para producir gas dióxido de carbono. Estos agentes de expansión presentan niveles variables de solubilidad o compatibilidad con los demás componentes usados en la formación de espumas de poliuretano. El desarrollo y el mantenimiento de un buen emulsionamiento cuando se usan componentes con escasa compatibilidad es crítico para procesar y lograr una calidad aceptable de la espuma de poliuretano.

50 El tensioactivo de copolímero de siloxano-polioxilalquileo de la presente invención comprende al menos un grupo colgante de óxido de etileno y al menos un grupo colgante óxido de etileno/óxido de propileno y aquéllos que presentan funcionalidad hidroxilo (es decir, sin ocupación de extremos) se incorporan en el sistema de espuma de poliuretano. Por consiguiente, los tensioactivos de copolímero de siloxano que tienen los "extremos ocupados", por ejemplo, con grupos metoxilo o acetoxilo, no reaccionan en el sistema de poliuretano.

55 Según una realización, la cantidad total de tensioactivo es de entre el 0,1 por ciento en peso y el 2,0 por ciento en peso de la formulación de poliuretano total. Según otra realización, la cantidad total de tensioactivo es de entre el 0,5 por ciento en peso y el 1,5 por ciento en peso de la formulación de poliuretano total. Según aún otra realización, la cantidad total de tensioactivo es de entre el 0,75 por ciento en peso y el 1,25 por ciento en peso de la formulación de poliuretano total. El sistema de polímero de poliuretano de la invención también comprende un componente de polioliol, un componente de isocianato, un agente de expansión, catalizador de poliuretano y otros aditivos típicos de espuma de poliuretano.

Las cantidades de polioli(es) (a), poliisocianato(s) (b), catalizador(es) (c), agente(s) de expansión (d) y tensioactivo(s) de copolímero de silicona (e) empleadas en el medio de reacción de formación de espuma de poliuretano en el presente documento pueden variar a lo largo de límites bastante amplios, por ejemplo, tal como se expone en la siguiente tabla:

Componente del medio de reacción de formación de espuma de poliuretano	Intervalo amplio	Intervalo preferido
Polioli(es) (a), por ejemplo, poliéter dioles, trioles, etc.	100	100
Poliisocianato(s) (b), por ejemplo, diisocianato	30-400	40-350
Catalizador(es) (c), por ejemplo, aminas terciarias, estaños, etc.	0,01 - 5	0,02 - 2
Agente(s) de expansión (d)	0,01 - 10	0 - 8
Tensioactivo(s) de copolímero de silicona (e)	0,1 - 10	0,5 - 5
Intervalos en pphp (partes por 100 partes de polioli en peso)		

- 5 El/los componente(s) opcional(es) (f) incluyen cualquiera de los conocidos en la técnica en cantidades conocidas e incluyen otros materiales terminados en polihidroxilo tales como aquéllos que tienen de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular de desde 62 hasta 500 que funcionan como agentes de reticulación o agentes de extensión de cadena. Los ejemplos de agentes de extensión de cadena útiles que tienen dos grupos hidroxilo incluyen dipropilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, etilenglicol, 2,3-butanodiol y neopentilglicol. Los agentes de reticulación que tienen de 3 a 8 grupos hidroxilo incluyen glicerina, pentaeritritol, manitol, y similares.

Otro(s) componente(s) opcional(es) (f) se conoce(n) en la técnica e incluyen cargas, por ejemplo, cargas inorgánicas o combinaciones de cargas. Las cargas pueden incluir aquéllas para la modificación de la densidad, mejoras de propiedades físicas tales como propiedades mecánicas o absorción acústica, retardo del fuego u otros beneficios incluyendo aquéllos que pueden implicar una rentabilidad mejorada tales como, por ejemplo, carbonato de calcio u otras cargas que reducen el coste de la espuma fabricada, aluminio trihidratado u otras cargas retardantes del fuego, sulfato de bario u otra carga de alta densidad que se usa para absorción acústica, microesferas de materiales tales como vidrio o polímeros que también pueden reducir adicionalmente la densidad de la espuma. Las cargas de alta relación de aspecto que se usan para modificar las propiedades mecánicas tales como el módulo de flexión o la rigidez de la espuma que incluirán: fibras artificiales tales como fibra de grafito o fibra de vidrio molida; fibras minerales naturales tales como wollastonita; fibras animales naturales tales como lana o fibras vegetales tales como algodón; cargas similares a placas artificiales tales como vidrio roto; cargas similares a placas minerales naturales tales como mica; la posible adición de cualquier pigmento, tintas o colorantes. Adicionalmente, la invención contempla el uso de retardantes de la llama orgánicos; antiozonantes, antioxidantes; inhibidores de la degradación térmica o térmica-oxidativa, estabilizadores frente a UV, absorbentes de UV o cualquier otro aditivo que cuando se añada a la composición de formación de espuma impedirá o inhibirá la degradación térmica, lumínica y/o química de la espuma resultante. También se contemplan para su uso en el presente documento cualquiera de los agentes biostáticos, agentes antimicrobianos y agentes de inhibición de la decoloración por los gases conocidos y convencionales.

Ejemplos

30 Ejemplo 1

Preparación de tensioactivo de silicona

En un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador mecánico y una línea de nitrógeno seco, se cargaron polietilenglicol terminado en alilo (58,5 gramos, 0,117 moles de APEG 550 de Dow Chemical), poli(oxietileno-oxipropileno)glicol terminado en alilo (117,8 gramos, 0,030 moles de 40HA2700 de Dow Chemical) y tributilamina (0,05 gramos, 0,0005 moles). Se agitó la mezcla. Se añadió el fluido de Si-H, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{65}[\text{CH}_3\text{SiHO}]_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, (73,7 gramos, 0,014 moles) y se calentó la mezcla hasta 85°C con agitación. Se añadió el catalizador, ácido cloroplatínico, (ácido cloroplatínico al 3,3% en isopropanol, 0,36 ml) y se calentó la mezcla hasta una temperatura máxima de 103°C y se calentó durante 35 minutos. Se enfrió la mezcla hasta temperatura ambiente para producir 250 gramos de tensioactivo de silicona.

40 Ejemplo 2 y ejemplos comparativos 3 y 4

Se prepararon composiciones de formación de espuma de poliuretano con la formulación presentada en la tabla 1. Se prepararon las composiciones de formación de espuma de poliuretano con los siguientes tensioactivos de silicona: el ejemplo 2 que contenía un tensioactivo de copolímero de silicona que tiene grupos colgantes tanto de óxido de etileno (EO) como de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO) preparado en el ejemplo 1; el ejemplo comparativo 3 que contenía un tensioactivo de copolímero de silicona que tiene únicamente grupos colgantes de EO/PO; y el ejemplo comparativo 4 que contenía un tensioactivo de copolímero de silicona que tiene únicamente grupos colgantes de óxido de propileno (PO). La composición de formación de espuma de poliuretano contenía niveles de uso típicos de silicona. Se usaron el ejemplo y los ejemplos comparativos para determinar el efecto del

copolímero de tensioactivo de silicona sobre la calidad y duración de la emulsión.

TABLA 1

Material	pphp
*Terate® 3512	100,00
Agua	1,00
Retardante de la llama	10,00
Octoato de potasio	2,25
Acetato de potasio	1,00
**Niax® C-5	0,37
Silicona	2,50
N-pentano	21,00
MDI	225,00
Índice	250

*Terate® es una marca comercial de INVISTA S.à.r.l.
 **Niax® C-5 es una marca comercial de Momentive Performance Materials

5 Para calibrar el efecto de emulsión del tensioactivo preparado en el ejemplo 1 y el tensioactivo usado en los ejemplos comparativos 3 y 4, se pusieron los componentes enumerados en la tabla 1, excluyendo el MDI, en un recipiente y se combinaron a 1500 rpm. Se registró el tiempo necesario para lograr una emulsión homogénea, evaluado como un aspecto uniforme, y se presenta visualmente en la figura 1. El tiempo varió entre 14 y 16 segundos y no fue significativamente diferente entre ensayos repetidos o entre el ejemplo 2 y los ejemplos comparativos 3 y 4. Entonces se pusieron las emulsiones en frascos transparentes y se observaron para detectar separación. La separación se define como el intervalo de tiempo para la primera observación de cualquier separación de fases de los componentes, que se registró y se presenta en la figura 2. Tal como indican los datos en la figura 2, la duración de la emulsión del ejemplo 2 es significativamente más larga que la de los ejemplos comparativos 3 y 4.

15 Se llevó a cabo la evaluación de las propiedades físicas de la espuma de poliuretano preparada a partir de la formulación de formación de espuma de poliuretano de la tabla 1 que contiene los tensioactivos de copolímero de silicona usados en el ejemplo comparativo 2 y preparada en el ejemplo 1, preparando muestras de espuma en un molde de 15"x15"x4" usando los tensioactivos de los ejemplos al mismo nivel de uso. En la tabla 2 se presentan los resultados.

TABLA 2

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1
Densidad (libras/pie ³)		
Total	2,05	2,05
Núcleo	2,0	2,0
Factor k (BTU·ln/h·pie ² ·°F a 75°C de media)	0,165	0,170
Resistencia a la compresión (psi)		
En paralelo	27	30
En perpendicular	18	23

20 Los datos presentados en la tabla 2 indican que el ejemplo 2, que contenía tensioactivo de copolímero de silicona que contiene grupos colgantes tanto de EO como de EO/PO, tenía una duración aumentada de la composición de formación de espuma de poliuretano (es decir, la emulsión) sin afectar a las propiedades físicas de la espuma. Esto es extremadamente valioso para el fabricante de espuma de poliuretano porque permite una procesabilidad mejorada y una vida útil de almacenamiento ampliada de las mezclas madre.

REIVINDICACIONES

1. Tensioactivo de copolímero de silicona que comprende la fórmula:



en la que:

5 M^* es $[R^1O(CH(CH_3)CH_2O)_m(CH_2CH_2O)_nR^2-]_a[CH_3-]_{3-a}SiO_{1/2}$

D es $(CH_3)_2SiO_{2/2}$

D^* es $[R^3O(CH_2CH_2O)_oR^4-][CH_3]SiO_{2/2}$

D^{**} es $[R^5O(CH(CH_3)CH_2O)_p(CH_2CH_2O)_qR^6-][CH_3-]SiO_{2/2}$

10 cada aparición de R^1 , R^3 y R^5 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo hidrocarbonado monovalente de desde 1 hasta 12 átomos de carbono, grupo R^7_3Si- y $R^7(C=O)-$ en los que R^7 es un hidrocarburo monovalente de desde 1 hasta 18 átomos de carbono;

cada aparición de R^2 , R^4 y R^6 es un hidrocarburo divalente que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

cada aparición de a , m , n , o , p , q , x , y y z es independientemente

$a =$ de 0 a 1;

15 m es de 0 a 200;

n es de 0 a 200;

o es de 1 a 200;

p es de 1 a 200;

q es de 1 a 200;

20 x es de 1 a 100;

y es de 1 a 50, y

z es de 1 a 50,

con la condición de que al menos un R^3 y al menos un R^5 son hidrógeno.

2. Tensioactivo de copolímero de silicona según la reivindicación 1, en el que

25 cada aparición de R^3 y R^5 es independientemente hidrógeno;

cada aparición de R^2 , R^4 y R^6 es un alquileo divalente que contiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono;

a es 0;

o es de 5 a 25;

p es de 5 a 50;

30 q es de 5 a 50;

x es preferiblemente de desde 10 hasta 85;

y es de 1 a 10; y

z es de 1 a 10.

3. Procedimiento para proporcionar un tensioactivo de copolímero de silicona según la reivindicación 1 ó 2, en el que el tensioactivo de copolímero de silicona se obtiene haciendo reaccionar al menos un poliéter de poli(oxietileno-oxipropileno) y al menos un poliéter de polioxietileno, presentando cada uno de los poliéteres un único grupo olefínico terminal y un único grupo hidroxilo con un hidrosiloxano que presenta al menos dos grupos SiH colgantes en condiciones de reacción de hidrosililación, oscilando la razón de grupos olefínicos con respecto a grupos SiH entre 1,0 y 1,3.
- 5
4. Composición de formación de espuma de poliuretano, que comprende:
- a) al menos un polioli;
- 10 b) al menos un poliisocianato;
- c) al menos un catalizador de poliuretano;
- d) al menos un agente de expansión;
- e) una cantidad emulsionante de al menos un tensioactivo de copolímero de silicona según la reivindicación 1 ó 2; y
- 15 f) opcionalmente, al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en otro polímero y/o copolímero, agente de extensión de cadena, agente de reticulación, agente de expansión no acuoso, carga, refuerzo, pigmento, tinta, tinte, colorante, retardante de la llama, antioxidante, antiozonante, estabilizador frente a UV, agente antiestático, biocida y biostático.
5. Composición según la reivindicación 4 en la que el polioli (a) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poliéter polioli, poliéster polioli, policaprolactona polioli, policarbonato polioli, polibutadieno polioli, poliolefina polioles terminados en hidroxilo, polioli injertado y polioles derivados de una fuente natural.
- 20
6. Composición según la reivindicación 5, en la que el componente de polioli injertado (a) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poliéter polioli injertado con estireno/acrilonitrilo (SAN), poliéter polioli injertado con acrilonitrilo (AN) y poliéster polioles injertados.
7. Composición según la reivindicación 5, en la que el componente de polioli (a) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno terminado en poliéter y polioles terminados en poliéter derivados de una fuente natural.
- 25
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en la que el poliisocianato (b) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de metanodifenilo (MDI), MDI polimérico, MDI modificado, prepolímeros de MDI, diisocianato de tolueno (TDI), prepolímeros de TDI y TDI modificado.
- 30
9. Composición según la reivindicación 8, en la que el poliisocianato (b) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 4,4'-diisocianato de metanodifenilo, 2,4'-diisocianato de metanodifenilo, 2,2'-diisocianato de metanodifenilo, 2,4-diisocianato de tolueno, y 2,6-diisocianato de tolueno.
10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en la que el catalizador es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en catalizadores organometálicos, catalizadores de carboxilatos de metales alcalinos, catalizadores basados en metales pesados y catalizadores de amina terciaria-uretano.
- 35
11. Composición según la reivindicación 10, en la que el catalizador es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acetoacetato de níquel, acetoacetato de hierro, catalizadores basados en estaño, catalizadores basados en bismuto, catalizadores basados en zinc, octoato de potasio, acetato de potasio, acetato de sodio, octoato de sodio, mercurio, plomo, trietilendiamina y carboxilato de amonio cuaternario.
- 40
12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, en la que la composición de formación de espuma de poliuretano comprende
- desde el 10 hasta el 85 por ciento en peso de polioli (a),
- desde el 20 hasta el 80 por ciento en peso de poliisocianato (b),
- desde el 0,1 hasta el 5,0 por ciento en peso de catalizador (c),

desde el 0,1 hasta el 15,0 por ciento en peso de agente de expansión (d), y

desde el 0,1 hasta el 2,0 por ciento en peso de tensioactivo de copolímero de silicona (e).

13. Composición según la reivindicación 12, en la que la composición de formación de espuma de poliuretano comprende

5 desde el 30 hasta el 75 por ciento en peso de polioliol (a),

desde el 30 hasta el 75 por ciento en peso de poliisocianato (b),

desde el 0,5 hasta el 4,0 por ciento en peso de catalizador (c),

desde el 0,5 hasta el 13,0 por ciento en peso de agente de expansión (d), y

desde el 0,5 hasta el 1,5 por ciento en peso de tensioactivo de copolímero de silicona (e).

10 14. Composición según la reivindicación 13, en la que la composición de formación de espuma de poliuretano comprende

desde el 35 hasta el 65 por ciento en peso de polioliol (a),

desde el 35 hasta el 70 por ciento en peso de poliisocianato (b),

desde el 0,8 hasta el 3,5 por ciento en peso de catalizador (c),

15 desde el 0,5 hasta el 12,0 por ciento en peso de agente de expansión (d), y

desde el 0,75 hasta el 1,25 por ciento en peso de tensioactivo de copolímero de silicona (e).

15. Procedimiento para fabricar una espuma de poliuretano que comprende la etapa de hacer reaccionar al menos un polioliol con al menos un poliisocianato y una cantidad emulsionante de al menos un tensioactivo de copolímero de silicona según la reivindicación 1 ó 2 en presencia de un agente de expansión y en condiciones suficientes para formar la espuma de poliuretano.

20

FIGURA 1

Tasa de emulsión

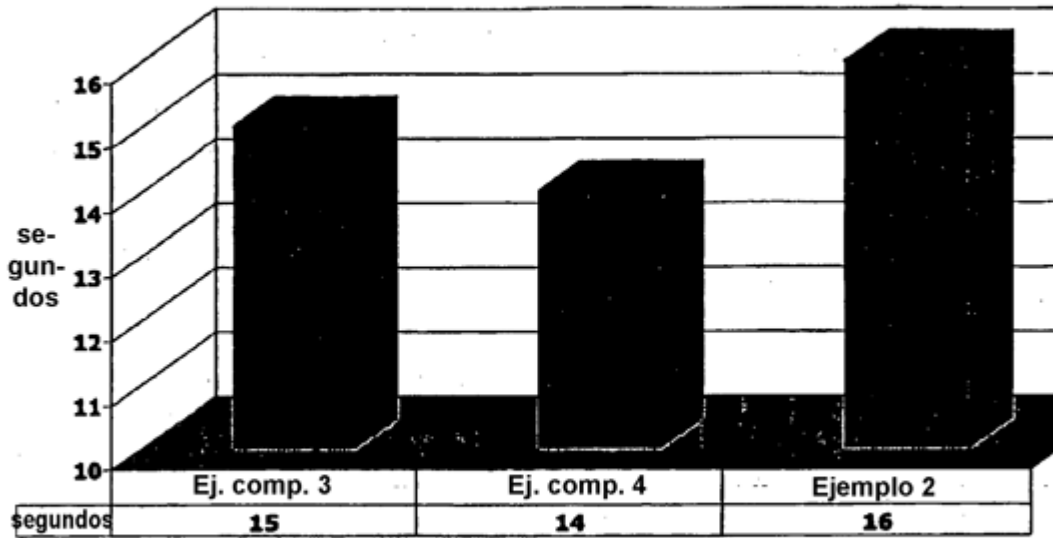


FIGURA 2

Duración de la emulsión

