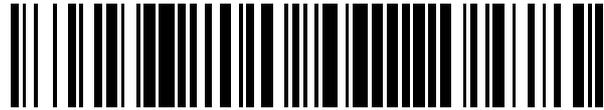


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 817**

51 Int. Cl.:

C08G 18/63

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2012 E 12723561 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2707410**

54 Título: **Poliolos de poliadición de poliisocianato/poliuretano-urea de alta concentración y partículas finas**

30 Prioridad:

09.05.2011 US 201161483814 P

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

20.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COOKSON, PAUL;
BORELLA, RICCO B.;
HOEHENER, DANIEL y
CASATI, FRANCOIS M.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 556 817 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

Poliolos de poliadición de poliisocianato/poliuretano-urea de alta concentración y partículas finas

Campo de la invención

Las realizaciones de la invención se refieren a polioles, más específicamente a polioles polímeros.

5 Antecedentes de la invención

Las espumas de poliuretano se producen por la reacción de poliisocianatos y polioles en presencia de un agente de soplado. Con el fin de mejorar la capacidad de carga y otras propiedades de las espumas, se han desarrollado los denominados productos de polioliol polímero. Un tipo común de polioliol polímero es una dispersión de partículas poliméricas de vinilo en un polioliol. Ejemplos de polioles de partículas poliméricas de vinilo incluyen los polioles denominados "SAN", que son dispersiones de estireno-acrilonitrilo. Otros tipos comunes de polioles polímeros son los denominados polioles "PHD" (dispersiones de partículas de poliurea) y los denominados polioles "PIPA" (poliadición de poliisocianato) (dispersiones de partículas de poliuretano y/o poliuretano-urea). Las partículas PIPA y PHD se pueden producir introduciendo el o los co-reactantes apropiados en un polioliol o mezcla de polioles y haciendo reaccionar el o los co-reactantes con un poliisocianato, con el fin de polimerizar el o los co-reactantes en presencia de un catalizador de sal de estaño tal como, por ejemplo, catalizadores de dimetil-estaño y dibutil-estaño. Sin embargo, hay un deseo de reducir el uso de catalizadores basados en estaño. El documento de patente WO03/016373 describe productos de poliuretano fabricados a partir de polioles copolímeros. Se describen polioles PIPA formados sin una población de semillas. También, se describen polioles SAN formados con una población de semillas. Los documentos de patente WO 2004/099281 y WO 2010/151431 describen métodos para fabricar polioles PIPA sin una población de semillas.

Por lo tanto, hay una necesidad de polioles polímeros fabricados usando menos catalizadores basados en estaño, o sin ningún catalizador basado en estaño.

Compendio de la invención

Las realizaciones de la invención proporcionan polioles polímeros fabricados usando bajas cantidades de catalizadores basados en estaño, o sin ningún catalizador basado en estaño.

En una realización, se proporciona un método para producir una dispersión de polioliol polímero. El método incluye proporcionar al menos un sistema de reacción, y el sistema de reacción incluye:

- a) al menos un polioliol,
- b) al menos una población de semillas,
- 30 c) al menos un catalizador,
- d) al menos un co-reactante que tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, y
- e) al menos un poliisocianato.

La al menos una población de semillas incluye menos de 5% en peso, del peso total del al menos un sistema de reacción e incluye partículas de semillas con diámetros de menos de 5 μm . La al menos una mezcla de reacción, reacciona para formar al menos uno de una población de partículas de poliurea y poliuretano-urea en el al menos un polioliol, sin la adición de ningún catalizador que comprenda estaño. La dispersión de polioliol polímero resultante tiene un contenido en sólidos de al menos 15% del peso de la dispersión de polioliol polímero.

En una realización, se proporciona una dispersión de polioliol polímero. La dispersión de polioliol polímero incluye el producto de reacción de al menos un sistema de reacción, y el sistema de reacción incluye:

- a) al menos un polioliol,
- b) al menos una población de semillas,
- c) al menos un catalizador,
- 45 d) al menos un co-reactante que tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, y
- e) al menos un poliisocianato.

La al menos una población de semillas incluye menos de 5% en peso, del peso total del al menos un sistema de reacción e incluye partículas de semillas con diámetros de menos de 5 μm . La al menos una mezcla de reacción,

reacciona para formar al menos uno de una población de partículas de poliurea y poliuretano-urea suspendida en el al menos un poliol, sin la adición de ningún catalizador que comprenda estaño. La dispersión de poliol polímero tiene un contenido en sólidos de al menos 15% del peso de la dispersión de poliol polímero. La dispersión de poliol polímero puede permanecer estable durante al menos 3 meses de almacenamiento.

5 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo1;

La Figura 2, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo comparativo1;

La Figura 3, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo 2;

La Figura 4, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo comparativo 2;

10 La Figura 5, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo3;

La Figura 6, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo comparativo 3;

La Figura 7, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo 4;

La Figura 8, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo comparativo 4;

La Figura 9, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo 5;

15 La Figura 10, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo comparativo 5;

La Figura 11, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo 6;

La Figura 12, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo 7;

La Figura 13, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo 8;

La Figura 14, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo 9;

20 La Figura 15, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo comparativo 6; y

La Figura 16, es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de partícula del Ejemplo comparativo 7.

Descripción de las realizaciones de la invención

Las realizaciones de la presente invención proporcionan una mezcla de poliol polímero que incluye partículas PIPA y/o PHD, que se ha formado *in situ* en la mezcla de poliol en presencia de partículas de semillas. La mezcla de poliol polímero puede tener un contenido en sólidos entre aproximadamente 15% y aproximadamente 40% del peso de la mezcla de poliol polímero. Se puede obtener este alto contenido en sólidos al tiempo que se mantienen las partículas pequeñas. Por ejemplo, en una realización, al menos 90% en volumen de las partículas tienen diámetros de partícula de menos de 10 μm . La formación *in situ* de las partículas PIPA y/o PHD de la mezcla de poliol polímero se puede formar sin la adición de cualquier catalizador que comprenda estaño, de manera que la mezcla de poliol polímero puede tener presente una cantidad muy baja de estaño, o ninguna.

La mezcla de poliol puede incluir cualquier tipo de poliol conocido en la técnica e incluyen los descritos en la presente memoria y cualquier otro poliol comercialmente disponible. Las mezclas de uno o más polioles también se pueden usar para producir los polioles polímeros según la presente invención.

35 Los polioles representativos incluyen polioles de poliéter, polioles de poliéster, resinas de acetal terminadas en polihidróxido, aminas terminadas en hidroxilo. Los polioles alternativos que se pueden usar incluyen polioles basados en polialquilen carbonato y polioles basados en polifosfato. Son preferidos los polioles preparados añadiendo un óxido de alquilen, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos, a un iniciador que tenga de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno activos. La catálisis para esta polimerización puede ser aniónica o catiónica, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador complejo de cianuro metálico doble (DMC), tal como hexacianocobaltato de cinc o compuesto de fosfazenio cuaternario.

40 Ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas son agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico; y polihídrico, en particular alcoholes dihidricos a octohídricos o dialquilen glicoles.

45 Ejemplos de iniciadores de poliol incluyen, por ejemplo etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, pentaeritrol, sorbitol, sacarosa, neopentilglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano glicerol; 1,6-hexanodiol; 2,5-hexanodiol; 1,4-butanodiol; 1,4-ciclohexano diol;

etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; alcohol dimerol (diol de 36 átomos de carbono disponible de Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; aceite de ricino; aceite de semilla epoxidado; otros aceites de semilla modificados que contienen hidrógenos reactivos; 1,2,6-hexanotriol; y combinación de los mismos.

Los polioles pueden ser, por ejemplo, poli(óxido de propileno) homopolímeros, copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno, en los que el contenido en poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso, polímeros de poli(óxido de propileno) rematados con óxido de etileno y copolímeros aleatorios rematados con óxido de etileno de óxido de propileno y óxido de etileno. Para aplicaciones de espumas de bloque, estos poliéteres contienen preferiblemente 2-5, especialmente 2-4, y preferiblemente de 2-3, grupos hidroxilo principalmente secundarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400 a aproximadamente 3.000, especialmente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.750. Para aplicaciones de espumas de bloque o moldeadas de alta resiliencia, tales poliéteres contienen preferiblemente 2-6, especialmente 2-4, grupos hidroxilo principalmente primarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 3.000, especialmente de aproximadamente 1.200 a aproximadamente 2.000. Cuando se usan mezclas de polioles, la funcionalidad media nominal (número de grupos hidroxilo por molécula) estará preferiblemente en los intervalos especificados antes. También se usan para espumas viscoelásticas polioles de cadena corta con índices de hidroxilo por encima de 150. Para la producción de espumas semi-rígidas, se prefiere usar un polirol trifuncional con un índice de hidroxilo de 30 a 80.

Los polioles de poliéter pueden contener baja insaturación terminal (por ejemplo, menor de 0,02 meq/g o menor de 0,01 meq/g), tales como las fabricadas usando los denominados catalizadores de cianuro metálico doble (DMC) o pueden tener una insaturación superior a 0,02 meq/g, siempre que sea inferior a 0,1 meq/g. Los polioles de poliéster contienen, típicamente, aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400-1.500.

La mezcla de polirol es sembrada con una pequeña cantidad de partículas suspendidas, que tienen diámetro máximo de partícula de menos de 5 µm, para ayudar en la formación de partículas adicionales a través de la reacción entre el co-reactante y el poliisocianato. Las partículas pueden ser reactivas con isocianato o no reactivas con isocianato. La mezcla de polirol puede incluir entre aproximadamente 0,02% en peso y aproximadamente 5% en peso de las partículas de semillas, en base al peso total de la mezcla de polirol. Todos los valores y subintervalos entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 5,0% se incluyen y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido en sólidos puede ser desde un límite inferior de 0,02, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,6, 0,67, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, o 4 hasta un límite superior de 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,6, 0,67, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 0,95, 1,5, 2, 2,5, 3, 4, o 5% del peso de la mezcla de polirol.

Las partículas sembradoras no reactivas con isocianato no muestran una reacción química cuando se combinan con un isocianato. Ejemplos de partículas sembradoras no reactivas con isocianato incluyen polietileno, polipropileno, PVC, partículas poliméricas de vinilo y minerales inorgánicos tales como silanos funcionales, sílice ahumada, carbonato de calcio, dióxido de titanio, trihidrato de aluminio o sulfato de bario. Las partículas poliméricas de vinilo incluyen partículas de acrilonitrilo, poliestireno, metacrilonitrilo, metil metacrilato, y estireno-acrilonitrilo.

Para producir una dispersión de partículas poliméricas de vinilo, uno o más monómeros etilénicamente insaturados y al menos un estabilizante, ambos como se describe detalladamente a continuación, se dispersan en un polirol, tal como los polioles descritos antes. En general, la polimerización se lleva cabo formando una mezcla agitada del monómero en el polirol, y sometiendo la mezcla a condiciones suficientes para polimerizar el monómero para formar partículas poliméricas dispersadas. Las condiciones adecuadas para realizar estas polimerizaciones son bien conocidas y se describen, por ejemplo, en los documentos de patente WO 2006/065345 y WO 2008/005708.

Los monómeros etilénicamente insaturados adecuados son los que son polimerizables a una temperatura en la que la fase continua no se degrada significativamente (tal como, a una temperatura inferior a 150°C, especialmente inferior a 130°C), y que tienen baja solubilidad en la mezcla de polirol cuando se polimeriza. Ejemplos de monómeros adecuados incluyen dienos conjugados alifáticos tales como butadieno; polímeros aromáticos de monovinilideno tales como estireno, α-metil estireno, vinil naftaleno y otros estirenos inertemente sustituidos; ácidos carboxílicos α,β etilénicamente insaturados y ésteres tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, 2-hidroxietil acrilato y 2-hidroxietil metacrilato; nitrilos α,β etilénicamente insaturados tales como acrilonitrilo; acrilamida; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo; éteres de vinilo; vinil cetonas; haluros de vinilo y vinilideno; y similares. De estos, son preferidos los polímeros aromáticos de monovinilo y nitrilos α,β insaturados. Estireno y acrilonitrilo son los monómeros preferidos. Mezclas de estireno y acrilonitrilo (SAN) pueden ser preferidas, especialmente mezclas en las que el estireno constituye entre aproximadamente 25 y 95%, especialmente entre aproximadamente 50 y 75%, del peso de la mezcla de monómero.

Una clase de estabilizantes para producir partículas poliméricas de vinilo incluye macrómeros que son compatibles con la mezcla de polirol (es decir, forman una mezcla de una sola fase con la mezcla de polirol en las proporciones relativas que están presentes) y que contienen insaturación etilénica polimerizable. Los macrómeros pueden incluir

una porción de poliéter, que es típicamente un polímero de óxido de propileno y/u óxido de etileno. El polímero se remata con un agente de rematado disfuncional que tiene un grupo reactivo con hidroxilo e insaturación etilénica. Ejemplos de estos agentes de rematado incluyen isocianatos, ácidos carboxílicos, haluros de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico y materiales epoxi que tienen insaturación etilénica, y silanos reactivos con hidroxilo tales como vinil trimetoxisilano. El macrómero puede tener un peso molecular medio numérico de aproximadamente 2.000-50.000, preferiblemente de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 15.000. El macrómero puede contener un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 o más, de grupos hidroxilo por molécula. Un macrómero de particular interés tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 8.000 a 15.000 y un promedio de no más de 1,0 grupo hidroxilo por molécula. Otro macrómero de particular interés tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 8.000 a 15.000 y un promedio de 3-7 grupos hidroxilo por molécula.

Otra clase adecuada de estabilizantes incluye poliéteres que tienen un peso molecular de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000, especialmente de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 15.000, que no contienen insaturación etilénicamente polimerizable añadida. Estos estabilizantes se preparan convenientemente haciendo reaccionar un poliol de poliéter de menor peso molecular con un agente de acoplamiento, tal como un poliosocianato, ciertos silanos que tienen dos o más grupos reactivos con hidroxilo (tales como grupos alcoxilo), poliepóxidos, ácidos policarboxílicos o los correspondientes haluros y anhídridos de ácido, y similares.

Las partículas poliméricas de vinilo se pueden preparar combinando el o los monómeros, estabilizante y mezcla de poliol con una agitación para formar una mezcla, y sometiendo la mezcla a condiciones de polimerización. Es posible añadir todos los componentes al recipiente de reacción al comienzo de la reacción, y es posible añadir monómeros y estabilizante al recipiente de reacción de manera continua o en etapas durante la reacción. Cuando se usa un estabilizante de tipo macrómero, se puede polimerizar una pequeña cantidad de los monómeros antes del inicio de la principal alimentación de monómero. El estabilizante se puede añadir a una velocidad aproximadamente proporcional a la velocidad de crecimiento del área específica de las partículas dispersadas.

La polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un iniciador de radicales libres. La cantidad del iniciador de radicales libres se selecciona para proporcionar una velocidad de reacción comercialmente razonable, al tiempo que se controlan las reacciones exotérmicas. Una cantidad típica de iniciador de radicales libres es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 y más preferiblemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1% en peso, en base a monómeros. El iniciador de radicales libres se puede añadir en su totalidad al comienzo de la reacción, o se puede añadir de manera continua o en etapas durante la reacción (particularmente, cuando el monómero se añade de igual forma). Ejemplos de iniciadores de radicales libres adecuados incluyen peroxiésteres, peróxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos, compuesto azo y similares. Ejemplos específicos de iniciadores de radicales libres adecuados incluyen peróxido de hidrógeno, peroxoato de t-butilo, peróxido de di(t-butilo), peróxido de lauroilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, 2,2'-azobis [2,4-dimetil]pentanonitrilo, 2-(t-butilazo)-2-metilbutano nitrilo, 2-(t-butilazo)-2,4-dimetilpentanonitrilo, azobis(isobutironitrilo), azobis(metilbutironitrilo) (AMBN), peroxi-2-etil-hexanoato de terc-amilo y mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos.

La polimerización para formar partículas poliméricas de vinilo se puede llevar a cabo en presencia de un agente de transferencia de cadena, puesto que el uso de estos materiales en algunos casos mejora la estabilidad y filtrabilidad del producto de poliol polímero. Estos agentes de transferencia de cadenas adecuados incluyen mercaptanos tales como dodecil mercaptano terciario, α -toluenotiol, 1-tetradecanotiol, 2-octanotiol, 1-heptanotiol, 1-octanotiol, 2-naftalenotiol, 1-naftalenotiol, 1-hexanotiol, etanotiol, y 1-dodecanotiol. Otros agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen sulfuro de bencilo, yodoformo, yoduro, y similares. Las cantidades de agente de transferencia de cadena adecuadas son de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, especialmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,5 y preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1%, basado en el peso de los monómeros.

Las partículas sembradoras inorgánicas incluyen, por ejemplo, trihidrato de aluminio, dióxido de titanio, sílice ahumada, carbonato de calcio, o sulfato de bario. Preferiblemente los diámetros de partícula de los minerales inorgánicos son inferiores a 1 μm . La sílice ahumada es SiO_2 sintética amorfa producida quemando SiCl_4 en una llama de $\text{O}_2\text{-H}_2$. Ejemplos incluyen AEROSIL disponible de Evonik Industries.

Las partículas sembradoras reactivas con isocianato muestran una reacción química cuando se combinan con un isocianato. Las partículas sembradoras reactivas con isocianato incluyen partículas de poliuretano y/o poliuretano-urea (PIPA) o partículas de urea (PHD). Es conocido en la técnica que las partículas PHD tienen menor facilidad de reacción con isocianatos que las partículas PIPA. Para producir una dispersión de partículas de poliuretano y/o poliuretano-urea (PIPA) o de partículas de urea (PHD) para la mezcla de poliol sembrada, el co-reactante formador de PIPA y/o PHD se disuelve o dispersa en un poliol, tal como los polioles descritos antes.

Si se desea una semilla PHD, los co-reactantes formadores de PHD pueden incluir aminas, tales como amonía, anilinas y anilinas sustituidas y aminas grasas. Los co-reactantes formadores de PHD también pueden incluir diaminas, tales como etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, alcanolaminas, e hidracina.

Si se desea una semilla PIPA, los co-reactantes formadores de PIPA pueden incluir dioles, trioles, tetroles, alcoholes de funcionalidad superior, tales como glicol, glicerol, quadrol, poliglicerina; y alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, 2-(2-aminoetoxietanol), hidroxietilpiperazina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina y mezclas de los mismos. Otras alcanolaminas que se pueden contemplar incluyen N-metiletanolamina, feniletanolamina, y glicol amina. También es posible proporcionar una mezcla co-reactantes formadores de PHD y PIPA para formar partículas PHD-PIPA híbridas.

La composición de las partículas PIPA y/o PHD puede no depender únicamente de la estructura del co-reactante; la composición de la mezcla de poliol, también puede afectar las composiciones de partículas. Los polioles tales como glicerol, y aminas únicamente con alcoholes, tales como trietanolamina, incorporan poliuretano a las partículas; aminoalcoholes, tales como trietanolamina, incorporan poliuretano-urea a las partículas; aminas primarias y secundarias, tales como hidracina o etilendiamina, incorporan poliurea a las partículas. Otro co-reactante puede ser agua que forma adicionalmente enlaces poliuret y polialofanato. Típicamente, las partículas reactivas con isocianato se obtienen sub indexando, es decir, usando una cantidad de poliisocianato inferior a la teórica necesaria para hacer reaccionar totalmente el co-reactante. Adicionalmente, el polímero propiamente dicho puede contener grupos reactivos, tales como, por ejemplo, poliureas, aunque estas no son tan reactivas como los hidroxilos o los restos de amina secundaria. Además de la reacción del co-reactante con poliisocianato, se reconoce que los polioles portadores no reaccionan hasta cierto punto con el poliisocianato, de ahí que todas las semillas reactivas con isocianato contengan restos poliméricos de poliuretano.

El al menos un co-reactante formador de polímero PHD y/o PIPA para partículas de semillas se añade al poliol en una concentración entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 20% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 15% en peso. Pueden preferirse menores contenidos en sólidos (tales como, menos de 16%) con el fin de obtener partículas más pequeñas (por debajo de 5 μm) que pueden ser semillas más eficaces.

Alternativamente, la partícula de semillas reactiva con isocianato puede ser un compuesto multifuncional que no sea soluble en el poliol, tal como poliureas, o polialcoholes, tales como sacarosa, o aminas y poliaminas, tales como imidazol, o compuestos cíclicos tales como benzoguanamina o Tris(hidroxietil)isocianurato. Estas semillas reactivas se dispersan en el poliol portador antes de producir el poliol PHD o PIPA.

Asimismo, los catalizadores se combinan con el poliol. Se pueden usar cantidades catalíticas de compuestos organometálicos. Los compuestos organometálicos útiles como catalizadores incluyen los de bismuto, plomo, estaño, titanio, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, cinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadios, cobre, manganeso, circonio, cromo, etc. Algunos ejemplos de estos catalizadores de metales incluyen nitrato de bismuto, neodecanoato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, oleato de plomo, dilaurato de dibutil-estaño, tributilestaño, tricloruro de butil-estaño, cloruro estánnico de dimetilestaño, octoato estañoso, oleato estañoso, di (2-etilhexoato) de dibutilestaño, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, glicolatos de estaño, acetil acetionato de hierro, etc. El catalizador se usa para acelerar la reacción del isocianato con el co-reactante, tal como los grupos hidroxilo o de amina primaria o secundaria de alcanolaminas o los grupos de amina primaria o secundaria del co-reactante basado en amina. Preferiblemente, se usan los catalizadores que no comprendan estaño.

Las realizaciones también incluyen el uso de catalizadores de amina terciaria tales como DABCO 33 LV (un 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano o trietilendiamina) o POLYCAT 77 (una bis-(dimetilaminopropil)metilamina) como co-catalizador además del catalizador de sal metálica. Las realizaciones también incluyen catalizadores de sales metálicas basados en ácidos grasos, tales como KOSMOS EF (ricinoleato estañoso); KOSMOS 54 (ricinoleato de cinc), octoato de cinc, o DABCO MB20 (neodecanoato de bismuto). En algunas realizaciones, se usa una combinación de catalizadores de amina terciaria y catalizadores de sales metálicas es de sales metálicas basados en ácidos grasos.

En realizaciones de la invención, el catalizador de sal metálica se mezcla previamente con el co-reactante (amina y/o amino-alcohol) se usa para producir la semilla de partículas PHD o PIPA, y el catalizador de amina se mezcla previamente con el poliol portador. Esta combinación de dos tipos de catalizadores puede mejorar el control, tanto de la reacción del poliisocianato con el co-reactante, para obtener las partículas, como de la reacción del poliisocianato con el poliol portador, con el fin de obtener estabilización de partícula. Al combinar el catalizador metálico y el co-reactante, se encontró que mejoró la reacción de polimerización. Por otra parte, una reacción demasiado fuerte del poliisocianato con el poliol portador aumentará la viscosidad del producto final, al tiempo que se reduce el procedimiento de polimerización de PHD o PIPA, puesto que se consumiría más poliisocianato en la reacción con el poliol portador, y por ende estas dos reacciones competidoras tienen que equilibrarse para obtener un poliol PHD o PIPA estable a baja viscosidad.

Bajo agitación, se añade al menos un poliisocianato al poliol. La agitación se puede producir en reactores de depósito agitado o usando mezcladores estáticos en serie, como es conocido en la técnica o más preferiblemente de manera continua usando un cabezal mezclador a alta presión, tal como el usado en las máquinas de espumación de poliuretano, con múltiples corrientes para polioles, aditivos, co-reactantes, y poliisocianatos. Los isocianatos que se pueden usar en la presente invención incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen isómeros 4,4', 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI), mezclas de los mismos y mezclas de MDI poliméricas y monoméricas, diisocianatos de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de m- y p-fenileno, diisocianato de 2,4-clorofenileno, diisocianato de 4,4'-difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenil-metano-4,4'-diisocianato y diisocianato de éter difenílico y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianato de éter difenílico.

Se pueden usar mezclas de poliisocianatos, tales como las mezclas disponibles comercialmente de isómeros 2,4 y 2,6 de diisocianatos de tolueno. También se puede usar un poliisocianato bruto en la práctica de esta invención, tal como diisocianato de tolueno bruto, obtenido por la fosgenación de una mezcla de toluenodiamina o el diisocianato de difenilmetano bruto, obtenido por la fosgenación de metilendifenilamina bruta. También se pueden usar mezclas de TDI/MDI.

Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofozona, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos mencionados antes y mezclas de los mismos.

El al menos un poliisocianato se añade a la mezcla de polioliol para obtener un índice de isocianato entre aproximadamente 30 y aproximadamente 150, tal como entre aproximadamente 50 y aproximadamente 120, entre aproximadamente 60 y aproximadamente 110, o entre 60 y 90. El índice de isocianato se puede mantener por debajo de 100 para mantener el co-reactante de PIPA y/o PHD presente en las semillas poliméricas. El índice de isocianato es la relación de los grupos isocianato con respecto a los átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato presentes en la formulación. Así, el índice de isocianato expresa el porcentaje de isocianato realmente usado en la formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para reaccionar con la cantidad de hidrógeno reactivo frente a isocianato usado en la formulación.

El al menos un co-reactante formador de polímero PHD y/o PIPA y polisocianato se pueden hacer reaccionar con éxito sin la aplicación de calor externo y presión atmosférica, aunque también pueden ser aceptables temperaturas y presiones más elevadas. Por ejemplo, la temperatura de reacción podría variar entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 120°C, y la presión puede variar desde la atmosférica hasta aproximadamente 100 psig.

Bien sea la semilla reactiva con isocianato o la no reactiva con isocianato se combina con la mezcla de polioliol descrita antes para formar una mezcla de polioliol sembrada. La semilla se puede combinar con la mezcla de polioliol de manera que la mezcla de polioliol tenga un contenido en sólidos entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 5,0% del peso de la mezcla de polioliol sembrada. Todos los valores y subintervalos entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 5,0% se incluyen y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido en sólidos pueden ser desde un límite inferior de 0,02, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,6, 0,67, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, o 4 hasta un límite superior de 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,6, 0,67, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 0,95, 1,5, 2, 2,5, 3, 4, o 5% del peso de la mezcla de polioliol sembrada.

La mezcla de polioliol sembrada se puede combinar con co-reactantes formadores de PHD y/o co-reactantes formadores de PIPA. Las dispersiones de polioliol polímero PHD y/o PIPA se pueden producir de una manera muy similar, puesto que las partículas de semillas PHD y/o PIPA se fabrican usando reactantes y condiciones similares, tales como los mismos polioles, co-reactantes, catalizadores, y poliisocianatos. Sin embargo, la formación de las dispersiones de polioliol polímero PHD y/o PIPA se lleva a cabo sin la adición de ningún catalizador que comprenda estaño. Por lo tanto, si no se usa ningún catalizador que comprenda estaño para producir la semilla descrita antes, la dispersión de polioliol polímero resultante está completamente desprovista de estaño, es decir, no hay presente estaño detectable en la dispersión de polioliol polímero. Sin embargo, si un catalizador que comprende estaño se usa para producir la semilla descrita antes, habrá una pequeña cantidad de estaño en la dispersión de polioliol polímero. Las cantidades de estaño en un sistema como éste son mínimas, debido a la dilución de la semilla que contiene polioliol, dando como resultado una dispersión de polioliol polímero sustancialmente desprovista de estaño. Por sustancialmente desprovista de estaño se entiende que la cantidad final de estaño está entre 0,02 ppm y aproximadamente 5 ppm, más preferiblemente inferior a 5 ppm. Las realizaciones también incluyen el uso de catalizadores de amina terciaria, así como los catalizadores de sales metálicas basados en ácidos grasos. En algunas realizaciones, se usa una combinación de catalizadores de amina terciaria y catalizadores de sales metálicas basados en ácidos grasos. Las realizaciones también incluyen el uso de un catalizador de amina, o un polioliol autocatalítico, preparado por la alcoxilación de un iniciador de poliamina, sin la presencia de un catalizador de sal metálica. Sin embargo, esto puede dar como resultado una alta viscosidad del polioliol polímero resultante.

Los co-reactantes para producir los polioles PHD o PIPA pueden ser materiales que tienen un peso equivalente de hasta 400 y una pluralidad de átomos de hidrógeno activos unidos a átomos de oxígeno o nitrógeno. Estos pueden ser completamente solubles en el polioliol portador o pueden ser parcialmente solubles. En el caso de los co-reactantes parcialmente solubles, las dispersiones se pueden preparar justo antes de producir los polioles PHD o PIPA, tal como menos de un día antes de producir PHD o PIPA. Alternativamente, el co-reactante se añade en una corriente separada de la cámara de mezclamiento.

Si se desea un poliol PHD, los co-reactantes formadores de PHD pueden incluir aminoras, tales como amonía, anilinas y anilinas sustituidas, y aminoras grasas. Los co-reactantes formadores de PHD también pueden incluir diaminas, tales como etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, alcanolaminas, e hidracina.

5 Si se desea un poliol PIPA, los co-reactantes formadores de PIPA puede incluir dioles trioles, tetroles, o alcoholes de funcionalidad superior, tales como glicol, glicerol, quadrol, poliglicerina; y alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, 2-(2-aminoetoxietanol), hidroxietilpiperazina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina y mezclas de los mismos. Otras alcanolaminas que pueden contemplarse incluyen N-metiletanolamina, feniletanolamina, y glicol amina. También es posible proporcionar una mezcla de co-reactantes formadores de PHD y PIPA para formar partículas de PHD- PIPA híbridas.

10 La composición de las partículas PIPA y/o PHD puede no depender únicamente de la estructura del co-reactante; la composición de la mezcla de poliol también puede afectar las composiciones de partículas. Los polioles tales como glicerol, y aminoras únicamente con alcoholes, tales como trietanolamina, incorporan poliuretano a las partículas; aminoalcoholes, tales como trietanolamina, incorporan poliuretano-urea a las partículas; aminoras primarias y secundarias, tales como hidracina o etilendiamina, incorporan poliurea a las partículas. El co-reactante puede ser
15 alternativamente agua que forma enlaces polibiuret y polialofanato.

La dispersión de poliol polímero se puede formar, o bien en un recipiente de reacción en masa o bien en un procedimiento continuo. Para una reacción en masa, en primer lugar, se mezclan entre sí las semillas, mezclas de polioles, co-reactantes, y catalizadores, seguido de la adición de poliisocianatos bajo condiciones de agitación vigorosa, o el catalizador se puede añadir de último. Se puede realizar un procedimiento continuo usando un cabezal
20 mezclador a alta presión, tal como los diseñados para producir espuma de poliuretano. En el cabezal mezclador, se pueden combinar múltiples corrientes, tales como una corriente de poliol, corriente de semilla y poliol, corriente de catalizador y co-reactante, y corriente de poliisocianato.

Las realizaciones incluyen mezclar previamente un catalizador de sal metálica de ácido graso (tales como KOSMOS 54 (un catalizador de ricinoleato de cinc), Dabco MB 20 (neodecanoato de bismuto), u octoato de cinc) y un catalizador de amina terciaria (tal como DABCO 33 LV o Polycat 77), y el co-reactante, antes de la adición de poliisocianato. Otra posibilidad es usar un poliol iniciado con amina como parte del poliol portador, tal como los descritos en el documento de patente WO 03/016373.

En realizaciones de la invención, el catalizador de sal metálica se mezcla previamente con el co-reactante (amina y/o amino-alcohol) usado para producir las partículas PHD o PIPA, y el catalizador de amina se mezcla previamente con la mezcla de poliol. Al combinar el catalizador metálico y el co-reactante, se encontró que la reacción de polimerización de partículas es favorecida con respecto a la reacción del poliisocianato con la mezcla de poliol. Por lo tanto, en un procedimiento continuo, las corrientes pueden incluir una corriente de poliol y catalizador de amina, una corriente de semilla y poliol, una corriente de co-reactante y catalizador de sal metálica, y una corriente de poliisocianato. En otras realizaciones, el catalizador de sal metálica puede ser un catalizador de sal metálica de ácido graso como los descritos antes y el catalizador de amina un catalizador de amina terciaria como se describió
35 antes .

Las dispersiones de poliol polímero PIPA y/o PHD resultantes, pueden tener un contenido en sólidos en el intervalo entre aproximadamente 15% en peso y aproximadamente 40% en peso. Todos los valores y subintervalos entre aproximadamente 15% en peso y aproximadamente 40% en peso, se incluyen y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido en sólidos pueden ser desde un límite inferior de 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25,30, o 35 hasta un límite superior de 18, 20, 25, 30, 35, o 40% del peso de la dispersión de poliol polímero. Se aprecia que estos niveles de sólidos se calculan en base a la adición de concentraciones de semillas, co-reactantes y poliisocianatos de la formulación total. Debido a que algunos de los polímeros formados pueden ser solubles en el portador de poliol, en lo que se conoce como la fase de suero, el nivel medible de partículas sólidas puede ser inferior a la cantidad teórica hasta en 30%, preferiblemente en menos de 20%, o preferiblemente en menos de 10%.

Las partículas de PIPA o PHD pueden tener una temperatura de transición vítrea de al menos 40°C, y preferiblemente superior a 50°C.

El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de PHD o PIPA, se pueden medir usando cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula de PHD o PIPA se pueden medir con un analizador de tamaño de partícula Beckman Coulter LS230 con pequeño módulo de volumen. La muestra de poliol PHD y/o PIPA se diluye primero en isopropanol antes de ser medida mediante distribución de luz de un rayo láser. A mayor tamaño de partículas, mayor la distribución de la luz láser. Se llevaron a cabo varias mediciones durante un ensayo para proporcionar un diagrama que muestra el % en volumen con tamaño de partícula. Se ajustó la dilución con isopropanol dependiendo del contenido en sólidos para optimizar la lectura instrumental. Usualmente, se usaron de 20 a 30 ml de IPA para 0,5 gramos de poliol PHD y/o PIPA.

Los sólidos en dispersión de poliol polímero PHD y/o PIPA pueden tener un promedio de partícula, tal que al menos 90% en volumen de las partículas tengan diámetros de partícula de menos de 10 μm , como se midió según el analizador de tamaño de partícula Beckman Coulter LS230. Las realizaciones abarcan al menos 99% en volumen de

las partículas que tienen diámetros de partícula de menos de 10 µm. Las realizaciones también abarcan al menos 90% en volumen de las partículas que tienen diámetros de partícula de menos de 5 µm. Las realizaciones también abarcan al menos 99% en volumen de las partículas que tienen diámetros de partícula de menos de 5 µm.

5 Para un contenido en sólidos PIPA y/o PHD del 20%, la viscosidad de la dispersión de polioliol polímero resultante puede ser menor de 8.000 cps, es preferiblemente menor de 7.000 cps, y preferiblemente menor de 6.000 cps, medido a 25°C según el método ISO 3219. Otro método es el uso de un viscosímetro de cono y placa, con un programa de escalada de cizalla de 2 minutos para revisar el efecto del cizallamiento sobre las partículas en suspensión en el polioliol.

10 La dispersión de polioliol polímero preparada a partir de los ingredientes anteriores, se puede luego incorporar en una formulación que da como resultado un producto de poliuretano. Las dispersiones de polioliol polímero realizadas en la presente memoria, se pueden usar junto con un poliisocianato de los mencionados previamente o se pueden combinar con polioles adicionales bien conocidos en la técnica, y hacer reaccionar con un poliisocianato para formar un producto de espuma de poliuretano resultante.

15 En general, las espumas de poliuretano se preparan mezclando un isocianato, tal como los isocianatos enumerados previamente, o combinaciones de los mismos, y el polioliol polímero en presencia de un agente de soplado, uno o más catalizadores y otros ingredientes opcionales, según se desee. Los polioles y/o polioles polímeros adicionales también se pueden añadir a la mezcla de polioliol polímero, antes de hacer reaccionar la composición de polioliol polímero con el poliisocianato. Las condiciones para la reacción son de manera que la composición de poliisocianato y polioliol reaccionan 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.

20 La mezcla de polioliol puede tener un contenido total en sólidos (que incluyen semilla, sólidos PIPA y/o PHD) entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 50% en peso o más, basado en la masa total de la mezcla. Todos los valores y subintervalos individuales entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 50% en peso se incluyen y se describen en la presente memoria; por ejemplo, contenido en sólidos puede ser desde un límite inferior de 5, 8, 10, 15, 20, 25, o 30% en peso hasta un límite superior de 20, 25, 30, 35, o 40 % en peso, del peso de la mezcla. En una realización, el contenido es entre aproximadamente 8 y 40 % en peso. Adicionalmente, se pueden incorporar cargas, tales como cargas minerales, agentes retardantes de llamas, tales como melamina, o polvo de espuma reciclado, a la mezcla de polioliol en concentraciones entre 1 y 50% de la mezcla de polioliol, o entre 2 y 10% de la mezcla de polioliol.

30 La mezcla también puede incluir uno o más catalizadores para la reacción del polioliol (y agua, si está presente) con el poliisocianato. Se puede usar cualquier catalizador de uretano adecuado, que incluye compuestos de amina terciaria, aminas con grupos reactivos con isocianato y compuestos organometálicos. Ejemplos de compuestos de amina terciaria incluyen trietilendiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilentriamina, tetrametil-etilendiamina, bis(dimetilaminoetil)éter, 1-metil-4-dimetilaminoetil-piperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetil isopropilpropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilamino-propilamina y dimetilbencilamina. Ejemplos de catalizadores organometálicos incluyen catalizadores organomercurio, organoplomo, organoférricos, organobismuto y organoestaño, siendo preferidos los catalizadores no organometálicos. También se puede emplear opcionalmente en la presente memoria, un catalizador para la trimerización de isocianatos, dando como resultado un isocianurato, tal como un alcóxido de metal alcalino. La cantidad de catalizadores de amina que se puede usar varía de 0,02 a 5 por ciento en la formulación o de catalizadores organometálicos de 0,001 a 1 por ciento en la formulación. Otra opción es el uso de polioles autocatalíticos, basados en iniciadores de amina terciaria, que reemplazan a los catalizadores de amina, reduciendo por tanto los compuestos orgánicos volátiles en la espuma.

45 Asimismo, puede ser deseable emplear ciertos otros ingredientes para preparar los polímeros de poliuretano. Entre estos ingredientes adicionales están emulsionantes, tensioactivos de silicona, conservantes, retardantes de llamas, colorantes, antioxidantes, agentes reforzantes, estabilizantes a la luz UV, etc.

50 La espuma se puede formar mediante el denominado método del prepolímero, en el que se hace reaccionar en primer lugar un exceso estequiométrico de poliisocianato con el o los polioles de alto peso equivalente para formar un prepolímero, que es en una segunda etapa reacciona con un extensor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. Los métodos de espumación también pueden ser adecuados. También, se pueden usar métodos denominados de una sola etapa. En estos métodos de una sola etapa, el poliisocianato y todos los componentes reactivos con isocianato se juntan simultáneamente y se dejan reaccionar. Tres métodos de una sola etapa ampliamente usados que son adecuados para usar en la presente memoria incluyen procedimientos de espuma de bloque, procedimientos de espuma de bloque de alta resiliencia, y métodos de espuma moledada.

55 La espuma de bloque se puede preparar mezclando los ingredientes de la espuma y se pasan a un cilindro u otra región donde la mezcla de reacción reacciona, sube libremente en la atmósfera (a veces bajo una película o cubierta flexible) y se cura. En la producción de espuma de bloque a una escala común comercial, los ingredientes de la espuma (o diversas mezclas de los mismos) se bombean por separado a un cabezal mezclador, en donde se mezclan y distribuyen sobre una cinta transportadora forrada con papel o plástico. La espumación y el curado tienen

lugar sobre la cinta transportadora para formar un rollo de espuma. Las espumas resultantes tienen típicamente de aproximadamente 10 kg/m³ a 80 kg/m³, especialmente de aproximadamente 15 kg/m³ a 60 kg/m³, preferiblemente de aproximadamente 17 kg/m³ a 50 kg/m³ de densidad.

5 La formulación de espuma de bloque puede contener de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes en peso de agua por 100 partes en peso de polioliol a presión atmosférica. A presión reducida o a altitudes elevadas, estos niveles se reducen. Las espumas de bloque de alta resiliencia (espumas de bloque HR) se pueden fabricar mediante métodos similares a los usados para fabricar espuma de bloque convencional pero usando polioliolos de mayor peso equivalente. Las espumas de bloque HR se caracterizan por mostrar una puntuación de rebote de bola de 45% o superior, según ASTM 3574.03. Los niveles de agua tienden a ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, especialmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 partes por 100 partes en peso de polioliolos.

15 La espuma moldeada se puede fabricar según la invención transfiriendo los reactantes (composición de polioliol que incluye copoliéster, poliisocianato, agente de soplado, y tensioactivo) a un molde cerrado, hecho de acero, aluminio o resina epoxi, en donde tiene lugar la reacción de espumación para producir una espuma conformada. Se puede usar, o bien un procedimiento denominado "moldeo en frío" en el que el molde no se precalienta significativamente por encima de la temperatura ambiente, o bien un procedimiento de "moldeo en caliente" en el que el molde se calienta para dirigir el curado. Los procedimientos de moldeo en frío son preferidos para producir espuma moldeada de alta resiliencia. Las densidades para las espumas moldeadas están generalmente en el intervalo de 30 a 70 kg/m³.

20 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar las realizaciones de la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

Se usaron los siguientes materiales:

25	VORANOL* CP-4702	Un polioliol de polioxipropileno iniciado con glicerina rematado con polioxietileno, un índice de hidroxilo en el intervalo de 33-38, un peso molecular medio de 4.700, y una viscosidad a 25°C de 820 cps. Disponible de The Dow Chemical Company.
	VORANOL* CP 4735	Un polioliol de polioxipropileno iniciado con glicerina rematado con polioxietileno, un índice de hidroxilo en el intervalo de 33-38, un peso molecular medio de 4.700, y una viscosidad a 25°C de 820 cps. Disponible de The Dow Chemical Company.
30	Trietanolamina	Trietanolamina de 99% de pureza disponible de ALDRICH.
	Dietanolamina 85%	85% de dietanolamina, 15% de agua, disponible de The Dow Chemical Company
	VORANATE* T-80	Un diisocianato de tolueno (80% de diisocianato de 2,4-tolueno y 20% de diisocianato de 2,6-tolueno en peso) composición disponible de The Dow Chemical Company.
35	DABCO 33-LV:	Una disolución al 33% de trietilendiamina en propilenglicol disponible de Air Products & Chemicals Inc.
	KOSMOS 54	Un catalizador de ricinoleato de cinc disponible de Evonik Industries.
	KOSMOS 29	Un catalizador de octoato estañoso de octoato estañoso disponible de Evonik Industries.
	METATIN 1230	Un catalizador de dimetil-estaño catalizador disponible de Acima Specialty Chemicals.
	OCTOATO DE CINC	Un catalizador basado en cinc disponible de Acima Specialty Chemicals.
40	DABCO MB 20	Un catalizador de neodecanoato de bismuto disponible de Air Products & Chemicals Inc.
	NIAX A-1	Un catalizador de 70% de bis(2-dimetil aminoetil)éter y 30% de dipropilenglicol disponible de Momentive Performance Materials.
	ORTEGOL 204	Un estabilizante de bloque disponible de Evonik Industries.
45	TEGOSTAB B8783LF	Un tensioactivo basado en silicona de bajo empañamiento disponible de Evonik Industries.
	ANTIBLAZE TMCP	Un retardante de llamas de fósforo disponible de Albemarle.
	Semilla A	Un polioliol PIPA con 10% de sólidos basado en 90 partes de Voranol CP 4735 como portador de polioliol, 4,7 partes de trietanolamina hecha reaccionar con 5,3 partes de VORANATE T-80 usando 0,02 partes de METATIN 1230 como catalizador. La semilla A

tiene una viscosidad de 2.500 mPa.s at 25°C y un índice OH de 49,7 mg KOH/g. Todas las partículas PIPA tienen un tamaño inferior a 5 µm.

5 Semilla B Un polioliol PIPA con 15% de sólidos basado en 85 partes de Voranol CP 4735 como portador de polioliol, 7,0 partes de trietanolamina hecha reaccionar con 8,0 partes de VORANATE T-80 en presencia de 0,2 partes de KOSMOS 54 como catalizador. La semilla B también se presenta como en el Ejemplo comparativo 3, a continuación. Todas las partículas tienen un tamaño inferior a 5 µm.

10 Semilla C Un poliéter polioliol injertado que contiene 40% de estireno y acrilonitrilo (SAN) copolimerizado. Disponible de The Dow Chemical Company como SPECFLEX* NC 700. Las partículas de SAN, que actúan como semillas, no son reactivas con isocianato. Todas las partículas tienen un tamaño inferior a 5 µm

Semilla D Una dispersión de poliurea basada en poliéter (polioliol PHD) que contiene 20% de sólidos, disponible de Bayer como DESMOPHEN 7619.

* VORANATE y VORANOL son marcas comerciales de Dow Chemical Company.

15 Todas las viscosidades del polioliol se miden usando viscosímetro de cono y placa a 20°C. Las propiedades de la espuma se midieron tras 3 días de envejecimiento en un laboratorio acondicionado según los métodos de ensayo ASTM 3574-95 para determinar la densidad, resiliencia, y deformación permanente. Las distribuciones de tamaños de partículas se determinaron según el método de ensayo descrito antes, usando un instrumento láser Beckman-Coulter LS 230 y los gráficos obtenidos con este instrumento se muestran en las figuras 1-16.

20 Se usaron tres procedimientos diferentes para producir un polioliol PHD o PIPA en el laboratorio:

Procedimiento A: se añadió el co-reactante al polioliol portador (que contenía la semilla) y se agitó durante un minuto, a continuación, se vertió el poliisocianato con agitación durante 30 segundos, finalmente se añadió el catalizador y se continuó la agitación durante otros 90 segundos.

25 Procedimiento B: el co-reactante se mezcló previamente con el catalizador de sal metálica, a continuación se añadió al polioliol portador (que contenía la semilla), se agitó durante un minuto, finalmente se vertió el poliisocianato durante 30 segundos, y se continuó la agitación durante otros 90 segundos.

30 Procedimiento C: el co-reactante se mezcló previamente con el catalizador de sal metálica, a continuación se añadió al polioliol portador a través del cual un catalizador de amina (y la semilla) ya se había mezclado previamente, después de agitar durante un minuto, se vertió el poliisocianato durante 10 segundos y se continuó la agitación durante otros 120 segundos.

Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo1

35 En el Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 1 se usó el Procedimiento C, realizado mezclando previamente el catalizador de amina (DAB CO 33 LV) y la semilla PIPA en el polioliol portador (VORANOL CP 4702) y mezclando durante 1 minuto, a continuación se añadió el catalizador metálico (KOSMOS 54) mezclado previamente con trietanolamina y se mezcló durante 1 minuto. Seguidamente, se añadió el poliisocianato (VORANATE T-80) durante 10 segundos bajo fuerte agitación para dispersar las partículas en formación y prevenir su coalescencia. La agitación se detuvo tras 2 minutos adicionales. El índice de isocianato recogido en la Tabla 1, a continuación, se calculó a partir de dos hidroxilos de TEOA, teniendo en cuenta que el tercero es improbable que reaccione con el poliisocianato y también no se contabiliza como los demás hidroxilos procedentes del polioliol portador. Por lo tanto, las partículas PIPA contienen grupos radicales OH, y de ahí los altos valores de índices OH mostrados a continuación, teniendo en cuenta que el polioliol portador tiene un Índice OH de 35. Es perfectamente entendible, que cuanto menor sea el índice OH del polioliol PIPA final, a una viscosidad de producto equivalente, más completa habrá sido la reacción de polimerización. Estos índices OH mostrados a continuación se midieron por titración con una disolución de anhídrido ftálico en piridina.

45

Tabla 1

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1
VORANOL CP 4702	80	78
Trietanolamina	9,38	9,38
Semilla A		2,0
DABCO 33LV	0,10	0,10

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1
KOSMOS 54	0,20	0,20
VORANATE T-80	10,64	10,64
Índice de isocianato	97	97
Contenido en sólidos (%)	20	20
Viscosidad (mPa.s)	5.290	4.621
Índice de hidroxilo	70,9	70,8
Tamaño de partículas máximo	120	3

5 Como se puede observar en las figuras 1 y 2, la reducción del tamaño de partículas y una mejor distribución de las partículas PIPA en el Ejemplo 1 (Figura 1) es clara, cuando se compara con Ejemplo comparativo 1 (Figura 2) producido sin la semilla PIPA. Además, el Ejemplo 1 no contiene grandes partículas indeseadas (superiores a 20 μm) que se asentarán con el tiempo en el poliol PIPA. Las viscosidades son sorprendentemente bajas para los polioles PIPA con 20% de sólidos, teniendo el producto sembrado la viscosidad más baja.

Ejemplo 2 y Ejemplo comparativo 2

El Ejemplo 2 y el Ejemplo comparativo 2 se llevaron a cabo siguiendo el Procedimiento B, sin el uso de catalizador de amina (DAB CO 33 LV).

10

Tabla 2

	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 2
VORANOL CP 4702	80	78
Trietanolamina	9,38	9,38
Semilla A		2,0
KOSMOS 54	0,10	0,10
VORANATE T-80	10,64	10,64
Índice de isocianato	97	97
Contenido en sólidos (%)	20	20
Viscosidad (mPa.s)	4.954	4.020
Índice de hidroxilo	65,0	65,7
Tamaño de partículas máximo	95	15

15 Como se puede observar en las figuras 3 y 4, la reducción del tamaño de partícula y mejor distribución en el Ejemplo 2 (Figura 3) es clara, cuando se compara con el Ejemplo comparativo 2 (Figura 4) producido sin la semilla PIPA. Además, el Ejemplo 1 no contiene grandes partículas indeseadas (superiores a 20 μm) que se asentarán con el tiempo en el poliol PIPA.

Ejemplos 3 y 4 y ejemplos comparativos 3 y 4

20 Las formulaciones de poliol PIPA se llevaron a cabo usando un procedimiento continuo en un cabezal mezclador a alta presión POLYMECH, diseñado para producir espuma de poliuretano. Se usaron las siguientes corrientes: VORANOL 4735; trietanolamina y KOSMOS 54; una mezcla 50/50 de Semilla A y VORANOL CP 4735 (para los ejemplos 3 y 4); y VORANATE T-80. La producción total fue de ~20 kg/minuto en todos los ensayos. La Tabla 3 proporciona las partes en peso usadas de cada componente. El índice de isocianato se calculó de nuevo únicamente en base a dos hidroxilos de TEOA.

Tabla 3

	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 4
VORANOL 4735	85	83	85	83
Trietanolamina	7,04	7,04	7,04	7,04
Semilla A		2,0		2,0
KOSMOS 54	0,20	0,20	0,20	0,20
VORANATE T-80	7,98	7,98	8,64	8,64
Índice de isocianato	97	97	105	105
Contenido en sólidos (%)	15,0	15,0	15,7	15,7
Viscosidad (mPa.s)	2.397	2.630	2.816	2.829
Índice de hidroxilo	57,3	57,4	52,5	53,4
Tamaño de partículas máximo	5	3	3	2

5 Como se puede observar en las figuras 5-8, la adición de una pequeña cantidad de semilla (2% de poliol PIPA, ejemplos 3 y 4, figuras 5 y 7) en el poliol portador (Voranol 4735) estabiliza las pequeñas gotas de trietanolamina dando como resultado un tamaño de partículas más pequeño y desplaza la distribución de tamaño de partículas a la izquierda (partículas pequeñas) en ambos índices de isocianato (97 y 105) en comparación con los ejemplos comparativos 3 y 4, figuras 6 y 8).

10 Las formulaciones PIPA de los ejemplos 3 y 4 y de los ejemplos comparativos 3 y 4 se usaron en una formulación para producir espumas de caja, en el laboratorio, usando procedimientos de mezclamiento a mano normales. Se mezclaron polioles, agua, catalizadores, y tensioactivos durante 30 segundos a 2.500 rpm. A continuación, se añadió VORANATE T-80 y se mezcló a 2.500 RPM durante 5 segundos. Los reactantes se vertieron en un molde de cartón de 20 cm x 20 cm x 20 cm y se curaron en un horno a 20°C durante 5 minutos. Los polioles PIPA se refieren a los polioles PIPA de la Tabla 3.

Tabla 4

	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 4
Poliol PIPA	85	85	85	85
VORANOL CP 4735	15	15	15	15
ANTIBLAZE TMCP	12	12	12	12
NIAX A-1	0,03	0,03	0,03	0,03
DDABCO 33LV	0,15	0,15	0,15	0,15
Dietanolamina (85%)	1,2	1,2	1,2	1,2
ORTEGOL 204	1,0	1,0	1,0	1,0
TEGOSTAB B8783LF2	0,4	0,4	0,4	0,4
KOSMOS 29	0,14	0,14	0,14	0,14
KOSMOS 54	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua	2,1	2,1	2,1	2,1
VORANATO T-80 índice	115	115	115	115

	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 4
Densidad de la espuma (kg/m ³)	35,5	35,4	35,7	36,1
Resiliencia (%)	54,5	56,5	54,8	56,5
CFD 40% (kPa)	3,5	3,3	3,6	3,4
CFD 50% (kPa)	4,3	4,0	4,5	4,2
CS 90%	8,5	5,5	8,4	6,5
CS en humedad	11,2	8,1	10,7	8,9

Como se puede observar se obtienen propiedades de espuma mejoradas (mayor resiliencia y menor deformación permanente) usando polioliol PIPA sembrado, lo más probable debido a que las partículas PIPA en el polioliol al ser más pequeñas, proporcionan su mejor dispersión en la matriz de polímero PU.

5 Ejemplo 5 y Ejemplo comparativo 5

El Ejemplo 5 y el Ejemplo comparativo 5 se llevaron cabo de la misma manera que los ejemplos 3 y 4 y los ejemplos comparativos 3 y 4, pero se formularon para producir 20% de partículas sólidas, y la producción total fue de ~20 kg/minuto para ambos ensayos.

Tabla 5

	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 5
VORANOL 4735	80	78
Trietanolamina	9,38	9,38
KOSMOS 54	0,10	0,20
Semilla A		2,0
VORANATE T-80	10,64	10,64
Índice de isocianato	97	97
Contenido en sólidos PIPA (%)	20	20
Viscosidad (mPa.s)	4.170	3.007
Índice de hidroxilo	72,5	63,8
Tamaño de partículas máximo (µm)	150	4

10 Como se observa en las figuras 9 y 10, la adición de una pequeña cantidad de semilla A (2% de polioliol PIPA, Ejemplo 5, Figura 9) en el polioliol portador (Voranol 4735) estabiliza las pequeñas gotas de trietanolamina, dando como resultado un tamaño de partículas más pequeño y desplazando la distribución de tamaño de partículas a la izquierda (partículas pequeñas) en comparación con el Ejemplo comparativo 5, Figura10). El valor OH también disminuye, confirmando un mejor perfil de reacción.

Ejemplos 6-9

Los ejemplos 6-9 se llevaron cabo de la misma manera que los ejemplos 3 y 4 y los ejemplos comparativos 3 y 4, pero usando semilla de estireno-acrilonitrilo a partir de SPECFLEX NC 700 (Semilla C) en lugar de semilla PIPA.

20

Tabla 6

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
VORANOL 4735	81	81	81	81
Trietanolamina	7,04	7,04	7,04	7,04
KOSMOS 54	0,2	0,2	0,2	0,2
Semilla C / VORANOL 4735	0,35 / 3,65	0,35 / 3,65	2 / 2	2 / 2
VORANATE T-80	7,98	8,65	7,98	8,64
Índice de isocianato	97	105	97	105
Contenido en sólidos (%)	15	15	15	15
Viscosidad (mPa.s)	2.322	2.673	2.473	2.847
Índice de hidroxilo	55,8	54,7	58,7	52,9

5 Una reducción de la distribución de tamaño de partículas se obtiene para un polioliol PIPA usando semillas SAN como con las semillas PIPA, aunque en menor medida. Las distribuciones del tamaño de partículas de los ejemplos 6-9 (figuras 11-14) se pueden comparar con los ejemplos comparativos 3 y 4, que se llevaron a cabo con una formulación similar pero sin siembra. Los datos con SPECIFLEX NC 700 como semilla muestran que se obtienen mejores resultados con una cantidad menor (0,35%) que con una cantidad mayor (2%). Los polioliol PIPA de los ejemplos 6-9 están 100% libres de estaño.

Ejemplos comparativos 6 y 7

10 Los ejemplos comparativos 6 y 7 están dirigidos a comparar el efecto de las semillas cuando se usa un fuerte catalizador basado en estaño, tal como METATIN 1230, para producir polioliol PIPA. Ambos polioliol se producen de manera continua, usando un cabezal mezclador de una maquina espumadora como en los ejemplos 3 y 4, pero con una producción total de ~20 kg/min para los ejemplos comparativos 6 y 7, respectivamente. Cuando se usan catalizadores basados en organoestaño tales como DBTDL o Metatin 1230, la ventaja de usar una tecnología de sembrado es casi inexistente debido a que la calidad del polioliol PIPA ya es muy buena sin semillas. De hecho, 15 ambos tamaños de partículas PIPA son inferiores a 5 µm, como se puede observar en la Figura 15 (sin semilla) y la Figura 16 (con semilla PIPA). Además, la distribución de partículas del polioliol PIPA sin sembrar (véase la Figura 15) es similar al polioliol PIPA sembrado y libre de estaño del Ejemplo 3 (véase la Figura 5).

Tabla 7

	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
VORANOL CP 4735	85	83
Trietanolamina	7,04	7,04
Semilla A		2,0
METATIN 1230	0,02	0,02
VORANATE T-80	8	8
Índice de isocianato	97	97
Contenido en sólidos (%)	15	15
Viscosidad (mPa.s)	4.290	4.824
Índice de hidroxilo	56,0	69,4

20

Ejemplos 10 y 11

En los ejemplos 10 y 11 se produjeron dos polioles PIPA libres de estaño con 20% de sólidos en el laboratorio, usando el Procedimiento A, y semilla B y semilla D, respectivamente. Se mezcló previamente KOSMOS 54 a 10% en VORANOL CP 4702.

Tabla 8

	Ejemplo 10	Ejemplo 11
VORANOL CP 4702	80	80
Trietanolamina	9,4	9,4
KOSMOS 54	0,2	0,2
Semilla B	3,0	
Semilla D		1,0
VORANATE T-80	10,6	10,6
Viscosidad (mPa.s)	6.085	5.502

5

Ejemplos 12 y 13 y Ejemplo comparativo 8

Los ejemplos 12 y 13, (ambos polioles PIPA libres de estaño con 20% de sólidos) se produjeron en el laboratorio, usando el Procedimiento B y la Semilla A, y, como catalizadores, Dabco MB 20 y octoato de cinc, respectivamente. En ambos casos, los catalizadores se mezclaron previamente con trietanolamina. El Ejemplo comparativo 8, se basó en la misma formulación del Ejemplo 12 pero sin la Semilla A. El Ejemplo comparativo 8 produjo un gel, por lo tanto no se pudo medir la viscosidad.

10

Tabla 9

	Ejemplo 12	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo 13
VORANOL CP 4702	80	80	80
Trietanolamina	9,4	9,4	9,4
DABCO MB20	0,1	0,1	
Octoato de cinc			0,05
Semilla A	2		2
VORANATE T-80	10,6	10,6	10,6
Viscosidad	17.562	gel	3.558

15

Aunque todo lo anterior va dirigido a las realizaciones de la presente invención, se pueden contemplar otras realizaciones de la invención sin desviarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma se determina mediante las reivindicaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una dispersión de poliol polímero, comprendiendo este método:

proporcionar al menos un sistema de reacción, comprendiendo este sistema de reacción:

a) al menos un poliol,

5 b) al menos una población de semillas,

c) al menos un catalizador,

d) al menos un co-reactante que tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, y

e) al menos un poliisocianato.

10 en donde, la al menos una población de semillas comprende menos de 5% en peso del al menos un poliol y comprende partículas de semillas suspendidas con diámetros de partículas máximos inferiores a 5 µm.

en donde, la al menos una mezcla de reacción, reacciona para formar al menos uno de una población de partículas de poliurea, poliuretano y poliuretano-urea en el al menos un poliol, sin la adición de ningún catalizador que comprenda estaño; y

15 en donde, la dispersión de poliol polímero tiene un contenido en sólidos de al menos 15% del peso de la dispersión de poliol polímero.

2. Una dispersión de poliol polímero que comprende un producto de reacción de un sistema de reacción, comprendiendo este sistema de reacción:

a) al menos un poliol,

20 b) al menos una población de semillas,

c) al menos un catalizador,

d) al menos un co-reactante que tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, y

e) al menos un poliisocianato.

25 en donde, la al menos una población de semillas comprende menos de 5% en peso del al menos un poliol y comprende partículas de semillas suspendidas con diámetros de partículas máximos de menos de 5 µm.

en donde, la al menos una mezcla de reacción, reacciona para formar al menos uno de una población de partículas de poliurea, poliuretano y poliuretano-urea en el al menos un poliol, sin la adición de ningún catalizador que comprenda estaño; y

30 en donde, la dispersión de poliol polímero tiene un contenido en sólidos de al menos 15% del peso de la dispersión de poliol polímero.

35 3. El método según la reivindicación 1 o la dispersión de poliol polímero según la reivindicación 2, en donde la al menos una población de semillas comprende partículas de al menos uno de partículas de poliurea, poliuretano, poliuretano-urea, partículas de poliadición de poliisocianato, que contienen átomos de hidrógeno reactivos, capaces de reaccionar con el poliisocianato durante la formación de partículas de poliurea, poliuretano o poliuretano- urea.

4. El método o la dispersión de poliol polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde al menos 90% en peso de las partículas del al menos uno de una población de partículas de poliurea, poliuretano y poliuretano-urea tiene un diámetro de menos de 10 µm.

40 5. El método o la dispersión de poliol polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde al menos 90% en peso de partículas del al menos uno de una población de partículas de poliurea, poliuretano, y poliuretano-urea tiene un diámetro de menos de 5 µm.

6. El método o la dispersión de poliol polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el poliol polímero tiene una concentración de partículas de al menos 20% en peso, basada en el peso del poliol polímero.

7. El método o la dispersión de polioliol polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el polioliol polímero está sustancialmente desprovisto de un catalizador que comprende estaño.
- 5 8. El método o la dispersión de polioliol polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la al menos una mezcla de reacción reacciona para formar al menos uno de una población de partículas de poliurea, poliuretano, y poliuretano-urea, en presencia de al menos uno de un catalizador metálico libre de estaño, un catalizador de amina terciaria, o una combinación del catalizador metálico libre de estaño y el catalizador de amina terciaria.
9. El método o la dispersión de polioliol polímero según la reivindicación 8, en donde el al menos un co-reactante se mezcla con el catalizador metálico libre de estaño antes de combinarse con la al menos una mezcla de reacción.
- 10 10. El método o la dispersión de polioliol polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en donde el al menos un polioliol se mezcla con el catalizador de amina terciaria antes de combinarse con la al menos una mezcla de reacción.
- 15 11. El método o la dispersión de polioliol polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en donde el catalizador de sal metálica libre de estaño comprende uno o más de un catalizador de cinc, bismuto, circonio, cobre, cromo, níquel, hierro y cobalto.
12. El método o la dispersión de polioliol polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 7-11, en donde el catalizador de amina terciaria es al menos uno de trietilendiamina, bis-(dimetilaminopropil) metilamina, o una combinación de ambos.
- 20 13. El método o la dispersión de polioliol polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde la formación de partículas de poliurea, poliuretano o poliuretano-urea, se cataliza mediante una combinación de un catalizador metálico libre de estaño y un catalizador de amina terciaria, seleccionado de dimetilaminopropilamina y un polioliol iniciado con amina
14. El método o la dispersión de polioliol polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde el co-reactante comprende al menos uno de una amina primaria o secundaria o una alcanolamina
- 25 15. Una espuma de poliuretano que comprende el producto de reacción de la mezcla de reacción, comprendido esta mezcla de reacción:
la dispersión de polioliol según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14; y
al menos un poliisocianato.

30

FIG. 1

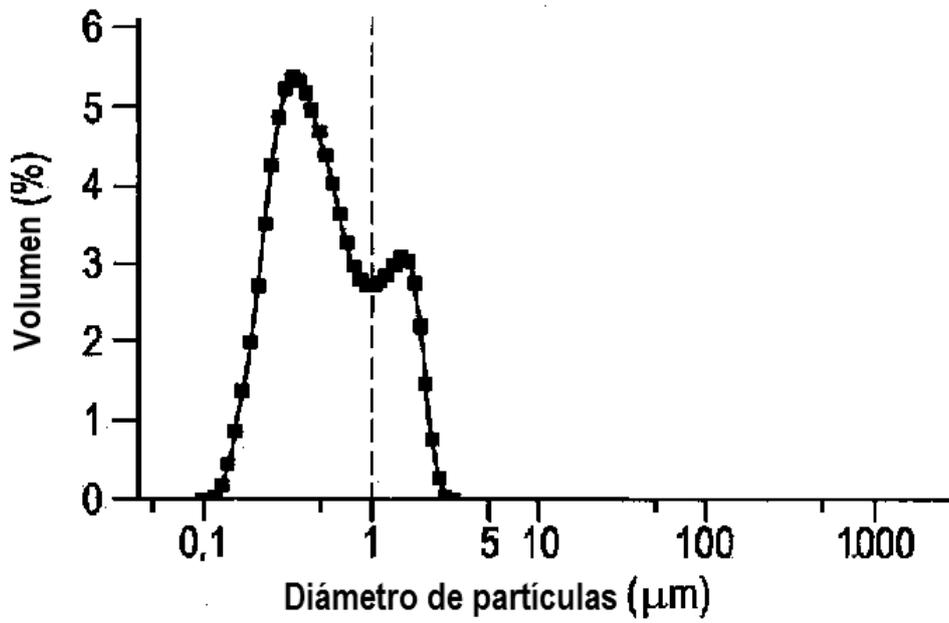


FIG. 2

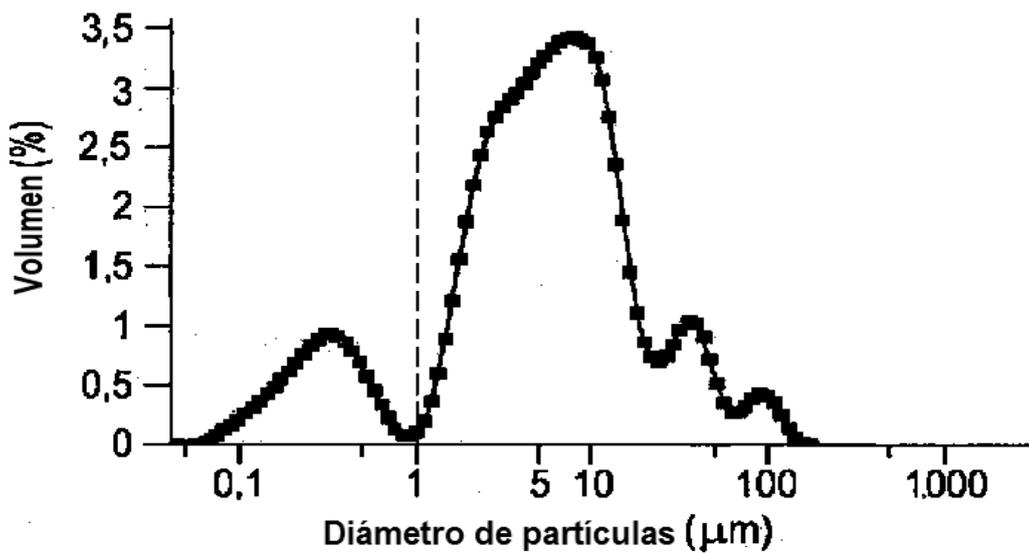


FIG. 3

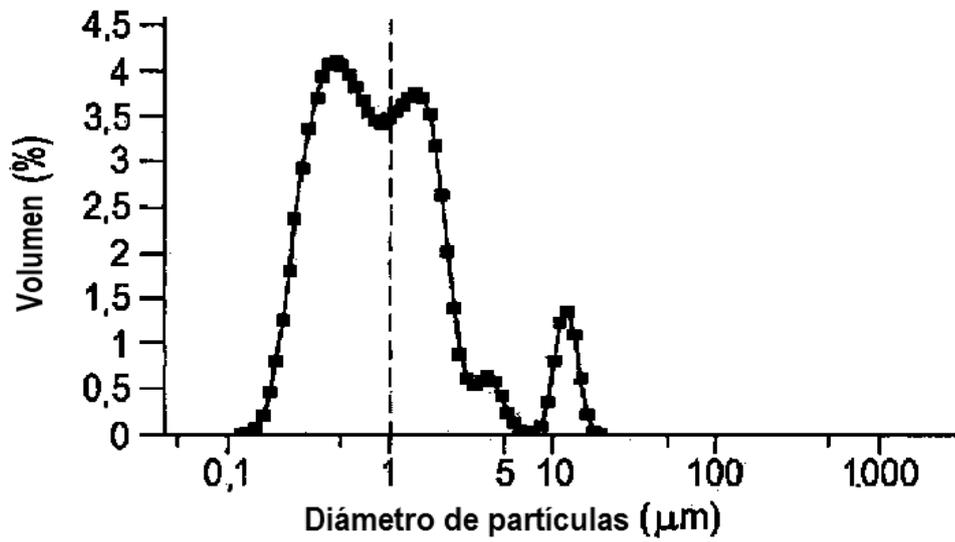


FIG. 4

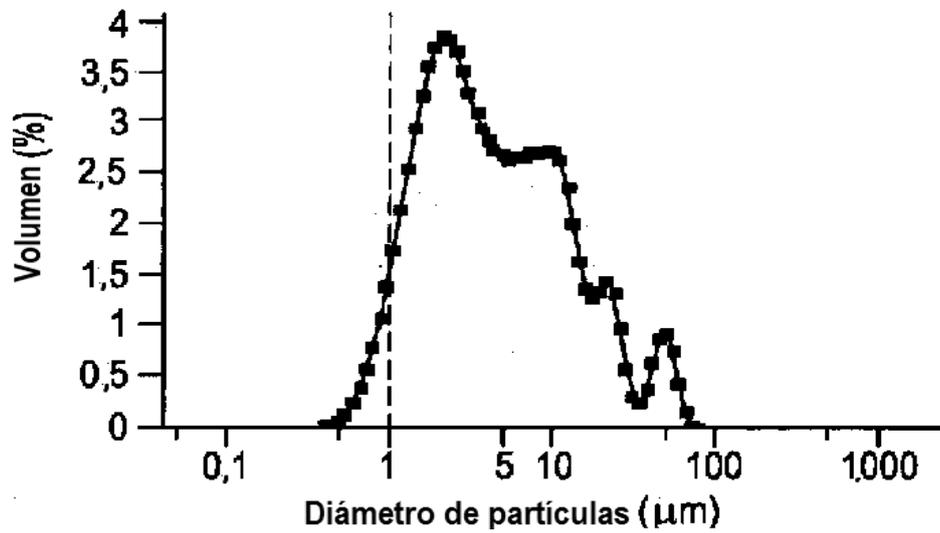


FIG. 5

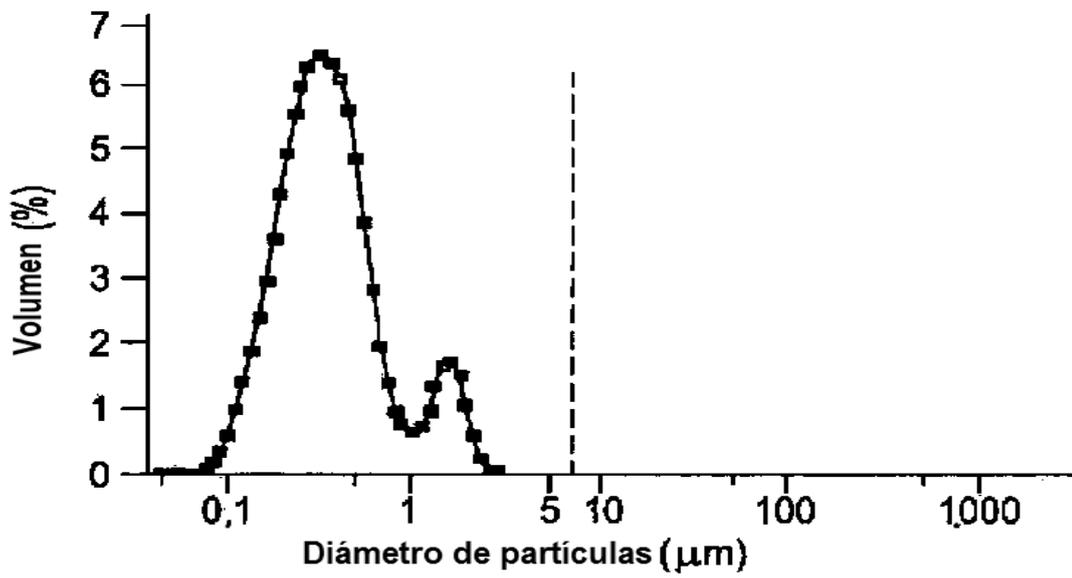


FIG. 6

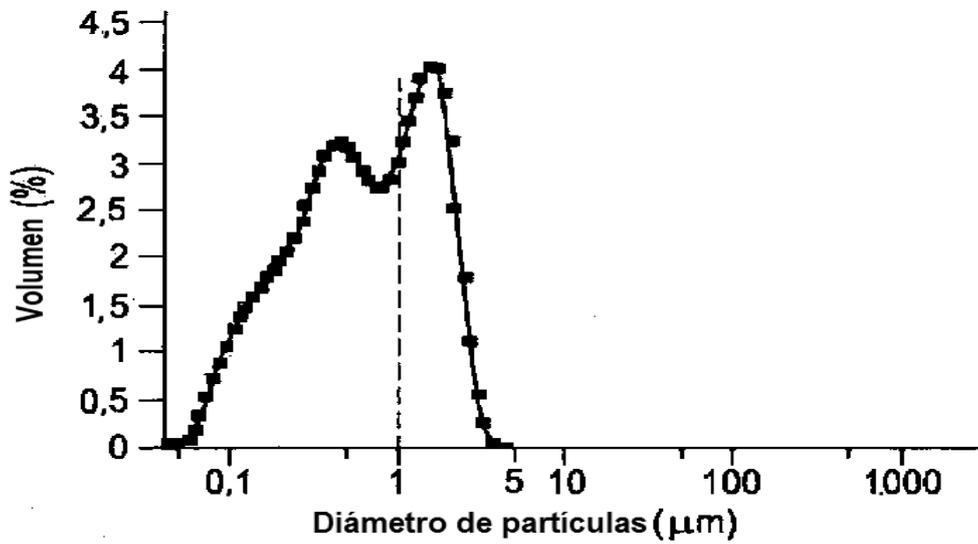


FIG. 7

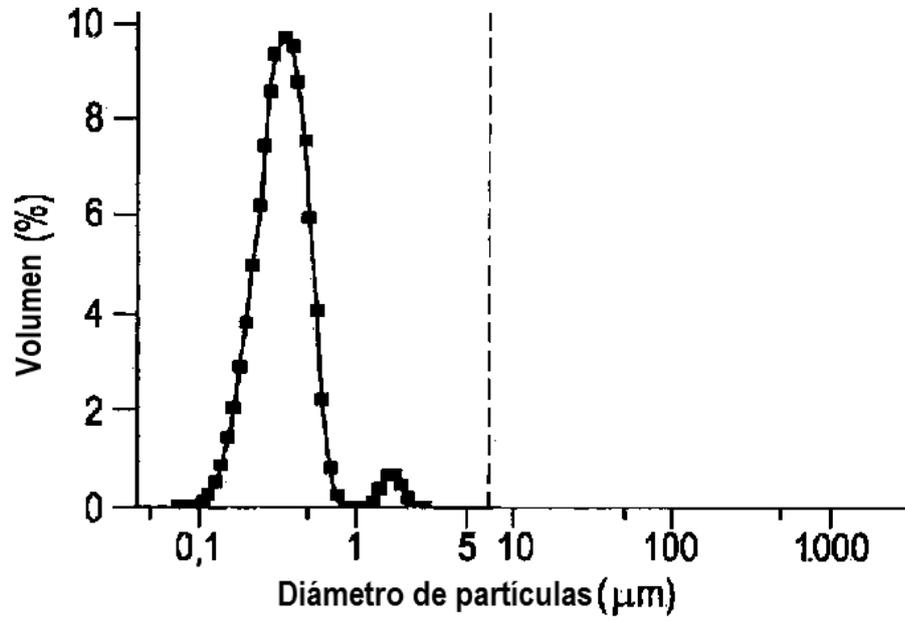


FIG. 8

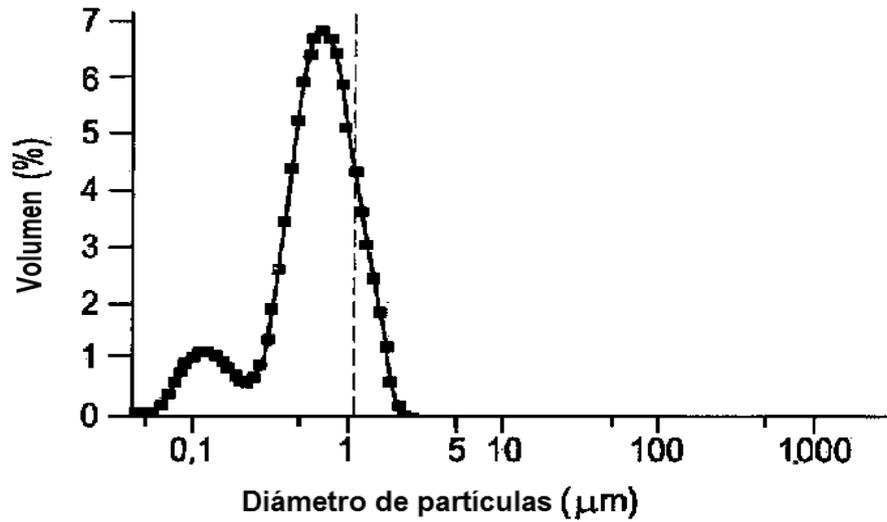


FIG. 9

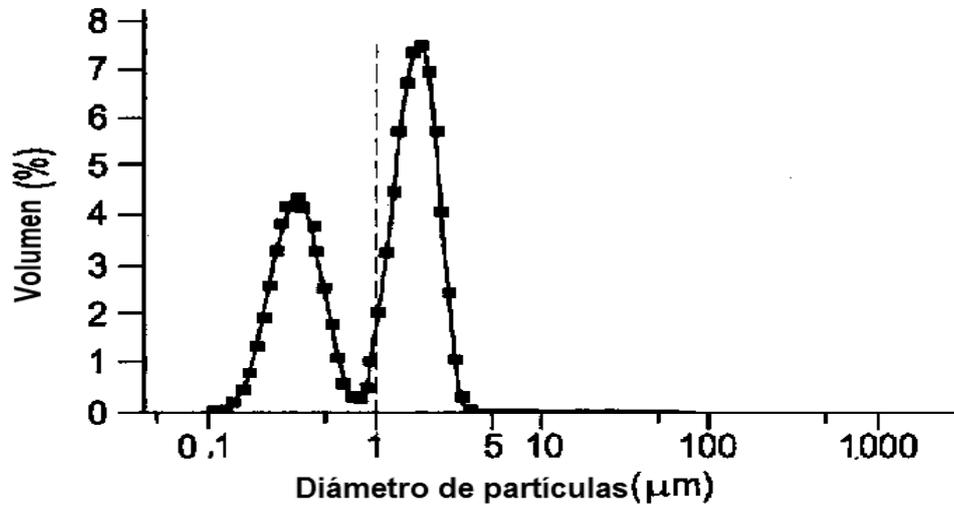


FIG. 10

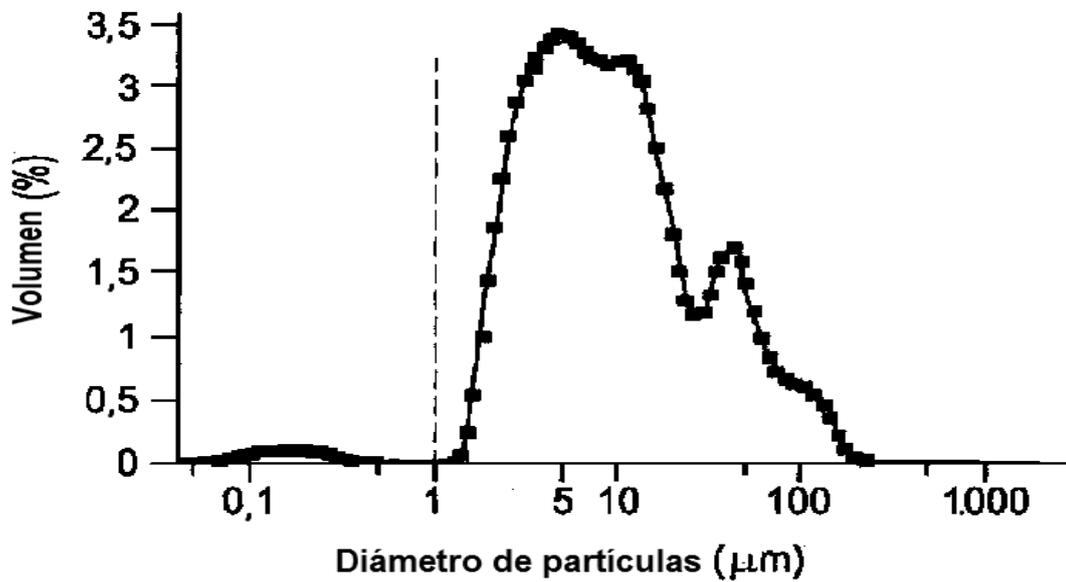


FIG. 11

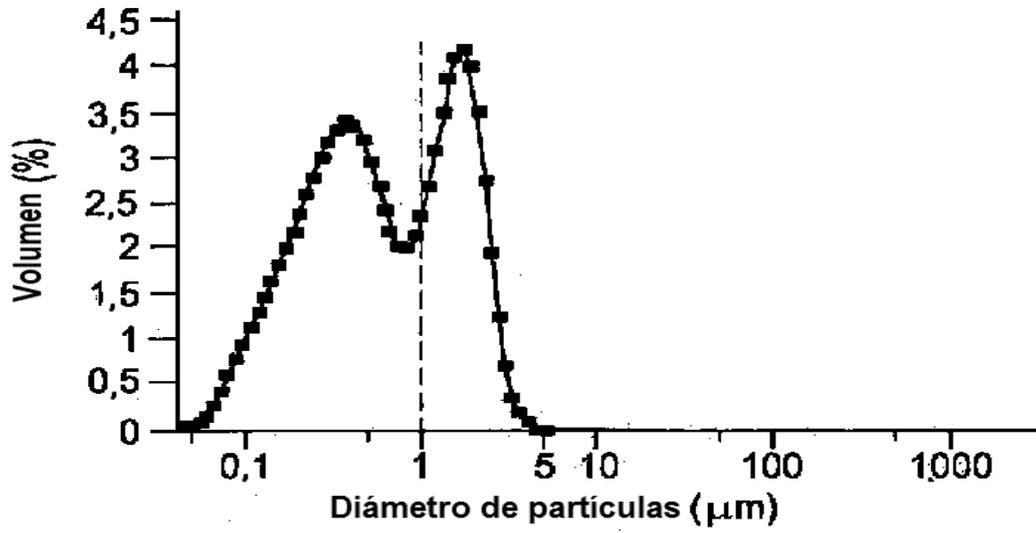


FIG. 12

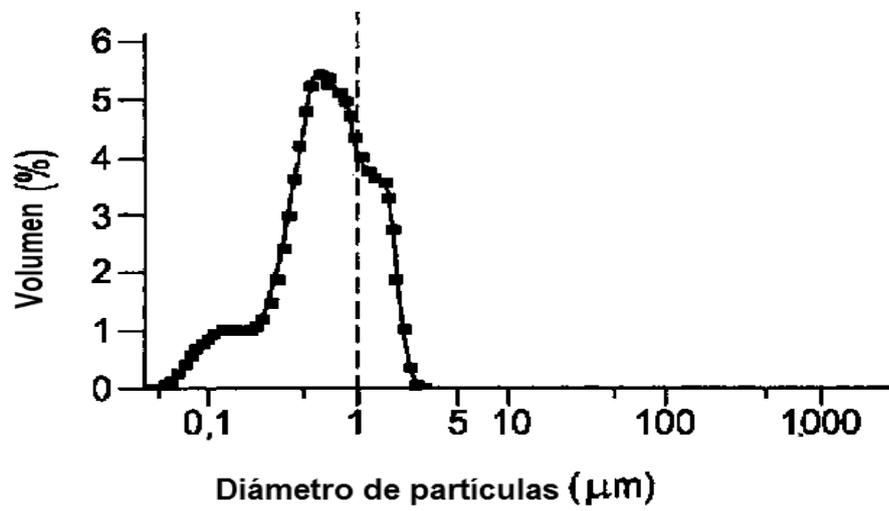


FIG. 13

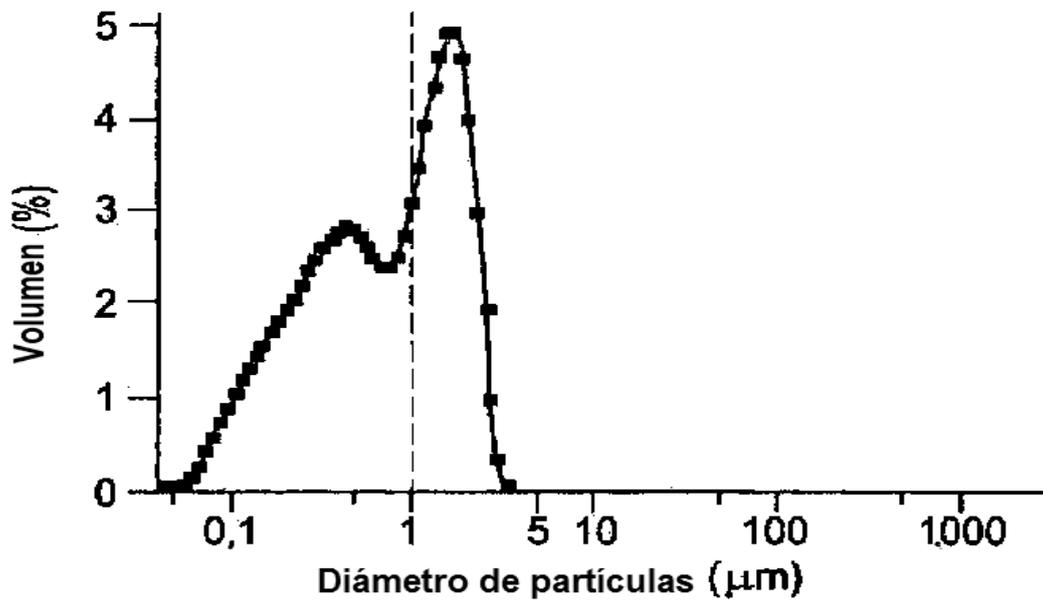


FIG. 14

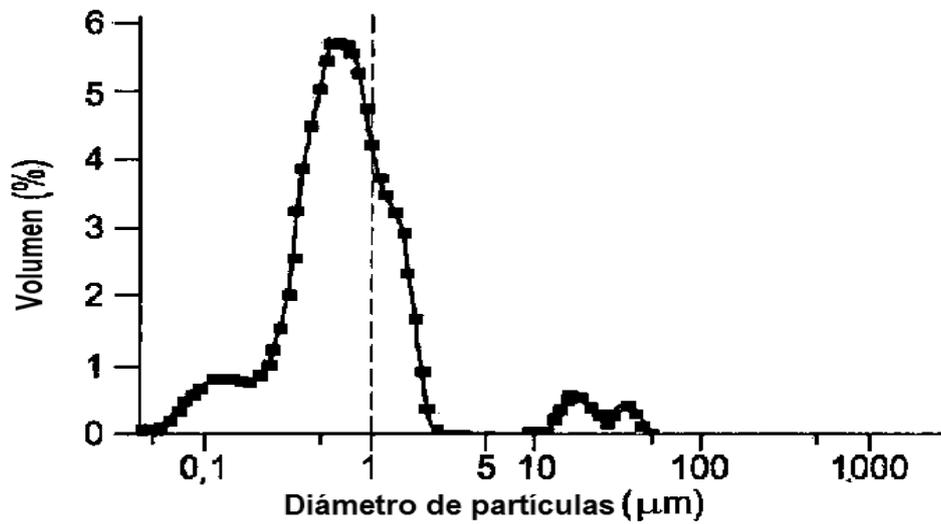


FIG. 15

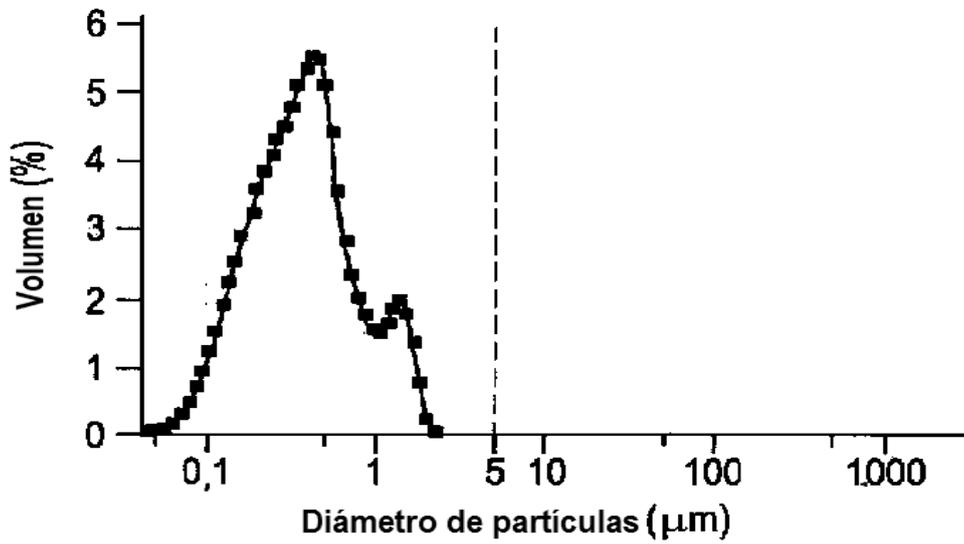


FIG. 16

