

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 533**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/40** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/50** (2006.01)  
**C08G 18/63** (2006.01)  
**C08G 65/26** (2006.01)  
**C08G 65/22** (2006.01)  
**C08G 65/30** (2006.01)  
**C08L 71/02** (2006.01)  
**C08G 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2008 E 14000074 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2725046**

54 Título: **Poliolos autocatalíticos**

30 Prioridad:

**19.09.2007 US 973459 P**  
**10.09.2008 US 207745**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.11.2016**

73 Titular/es:

**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)**  
**7201 Hamilton Boulevard**  
**Allentown, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:

**BURDENIUC, JUAN JESUS y**  
**VEDAGE, GAMINI ANANDA**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

**ES 2 588 533 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 autocatalíticos

## 5 REFERENCIA CRUZADA CON SOLICITUDES RELACIONADAS

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere, en general, a composiciones de poliols poliméricos y procedimientos de fabricación de dichas composiciones. Además, la presente invención se refiere a formulaciones de poliols que contienen estas composiciones de poliols poliméricos y a procedimientos de fabricación de gel y espuma de poliuretano que utilizan dichas composiciones de poliols poliméricos.

15 En general, los poliols se pueden utilizar con poliisocianatos y catalizadores y/u otros aditivos para formar poliuretanos y espumas de poliuretano para una amplia variedad de aplicaciones comerciales. A menudo, los catalizadores con una base amina se utilizan en la producción de espuma de poliuretano. Puede ser beneficioso para limitar la volatilidad de este componente de amina o para disminuir la cantidad de su utilización en una formulación de poliuretano. Además de reducir los compuestos orgánicos volátiles (VOC), la disminución de la volatilidad o la reducción del nivel de utilización de amina puede reducir la exposición del trabajador, mejorar la seguridad y cumplir con los criterios de calidad.

25 Se sabe que los compuestos con grupos de amina terciaria son catalizadores útiles para reacciones de uretano. Algunos poliols, tales como los poliols autocatalíticos, contienen grupos de amina terciaria que pueden reducir o eliminar la necesidad de catalizadores habituales de amina terciaria en las formulaciones para poliuretanos. La reactividad del sistema de reacción de uretano se puede mantener a un nivel reducido de catalizador de amina terciaria. Además, por ejemplo, la presencia de múltiples grupos de amina terciaria en un compuesto de polioliol autocatalítico permite que la unión química durante una reacción de reticulación de gel o espuma de poliuretano. El producto resultante puede estar sustancialmente libre de emisiones de aminas volátiles.

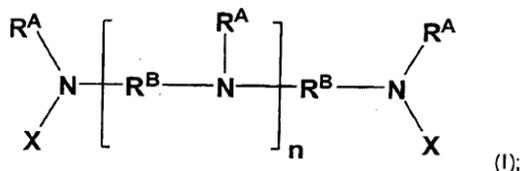
30 De este modo, para aplicaciones de uretano, se desea producir compuestos de polioliol o composiciones que tienen múltiples grupos de amina terciaria para reducir, o eliminar, tanto la cantidad de catalizador de amina terciaria utilizado como las emisiones de aminas volátiles. Por consiguiente, las composiciones de poliols poliméricos de la presente invención están dirigidas a estos objetivos.

35 El documento US 2006/0258832 A1 se refiere a un procedimiento para preparar alcoholes de poliéter autocatalíticos mediante la reacción de sustancias de partida con una función H que contienen, como mínimo, un grupo amino que es catalíticamente activo en la reacción del uretano, en particular un grupo amino terciario, y, como mínimo, un grupo que es reactivo a los óxidos de alquileo, en particular un grupo amino primario y/o secundario y/o un grupo hidroxilo, con óxidos de alquileo. La sustancia de partida que contiene los grupos amina es, por ejemplo, dimetilaminoetilamina, dimetilaminopropilamina, dietilaminoetilamina, dietilaminopropilamina. Los óxidos de alquileo son, por ejemplo, óxido de etileno y/u óxido de propileno.

## CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

45 La presente invención da a conocer composiciones de poliols poliméricos que comprenden compuestos de polioliol, y procedimientos de fabricación de dichas composiciones. Estas composiciones de poliols poliméricos, en general, tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) de 400 a 20.000. Dichas composiciones de poliols poliméricos pueden actuar como poliols autocatalíticos en aplicaciones del gel y espuma de poliuretano.

50 Las composiciones de poliols poliméricos, según la presente invención, comprenden un producto de reacción de:  
(a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



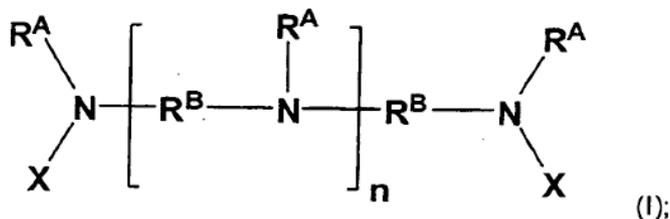
en la que:

55 cada  $\text{R}^{\text{A}}$  es, independientemente, etilo, propilo, pentilo o hexilo;  
cada  $\text{R}^{\text{B}}$  es, independientemente, un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;  
cada  $\text{X}$  es, independientemente, un átomo de hidrógeno o  $\text{R}^{\text{C}}\text{-NH}_2$ ;  
 $\text{R}^{\text{C}}$  es un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;  
 $n$  es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y  
la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 250 a

1.500;

o

una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



5 en la que:

cada  $\text{R}^{\text{A}}$  es, independientemente, metilo, etilo, propilo, pentilo o hexilo;

cada  $\text{R}^{\text{B}}$  es, independientemente, un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;

cada X es  $\text{R}^{\text{C}}\text{-NH}_2$ ;

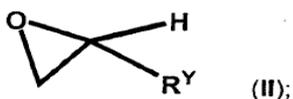
$\text{R}^{\text{C}}$  es un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;

10 n es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y

la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 250 a 1.500;

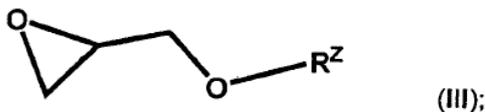
y

(b) como mínimo, un compuesto de epóxido que tiene la fórmula:



15

o, como mínimo, un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



o, una combinación de los mismos;

en los que:

20

$\text{R}^{\text{Y}}$  es hidrógeno, fenilo, ciclohexilo, o un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  lineal o ramificado;

$\text{R}^{\text{Z}}$  es hidrógeno, fenilo, un fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  lineal o ramificado, o un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  lineal o ramificado.

En otro aspecto de la presente invención, una formulación de polirol comprende un producto de contacto de:

25 (i) una composición de polirol polimérico, según la presente invención, y

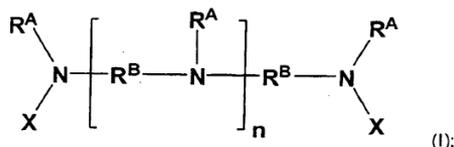
(ii) como mínimo, un segundo polirol, en el que dicho como mínimo segundo polirol es, como mínimo, un polirol de poliéter, como mínimo, un polirol de poliéster, o, como mínimo, un polirol polimérico, o cualquier combinación de los mismos.

30 Sin embargo, en otro aspecto, la presente invención da a conocer una composición que comprende un producto de contacto de:

(i) como mínimo, un poliisocianato, y

(ii) una formulación de polirol que comprende una composición de polirol polimérico, en la que la composición de polirol polimérico comprende un producto de reacción de:

35 (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

40

cada  $\text{R}^{\text{A}}$  es, independientemente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo;

cada  $\text{R}^{\text{B}}$  es, independientemente, un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal;

cada X es, independientemente,  $\text{R}^{\text{C}}\text{-NH}_2$ ;

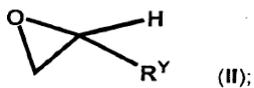
$\text{R}^{\text{C}}$  es un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal;

n es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y

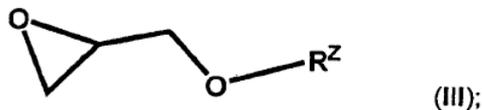
la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 250 a

1.500; y

(b) como mínimo, un compuesto de epóxido que tiene la fórmula:



o, como mínimo, un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



5

o, una combinación de los mismos; en los que:

$R^Y$  es hidrógeno, fenilo, ciclohexilo, o un alquilo  $C_1-C_{18}$  lineal o ramificado;

10

$R^Z$  es hidrógeno, fenilo, un fenilo sustituido con alquilo  $C_1-C_6$  lineal o ramificado, o un alquilo  $C_1-C_{18}$  lineal o ramificado.

En este aspecto, la composición puede comprender además, como mínimo, un catalizador de uretano y/o, como mínimo, un aditivo. La formulación de polioliol puede comprender además, como mínimo, un segundo polioliol, además de la composición de polioliol polimérico. Dicho, como mínimo, un segundo polioliol puede ser, como mínimo, un polioliol de poliéter, como mínimo, un polioliol de poliéster, o, como mínimo, un polioliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos.

15

La presente invención también da a conocer un procedimiento de fabricación de un poliuretano. Dicho procedimiento comprende poner en contacto, como mínimo, un poliisocianato con una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérico, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición de catalizador en condiciones suficientes para producir el poliuretano. Adicionalmente, la formulación de polioliol puede comprender además, como mínimo, un segundo polioliol.

20

En otro aspecto, se puede producir una espuma de poliuretano mediante el contacto, como mínimo, de un poliisocianato con una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérico, en presencia, como mínimo, de un agente de soplado y una cantidad catalíticamente eficaz de una composición de catalizador en condiciones suficientes para producir la espuma de poliuretano.

25

Se da a conocer un procedimiento adicional para preparar una espuma de poliuretano. Este procedimiento comprende:

30

(a) formar una premezcla que comprende:

(i) una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérico;

(ii) de 0,5 a 50 pphp de agente de soplado;

(iii) de cero a 20 pphp de agua;

35

(iv) de 0,05 a 10 pphp de agente de reticulación;

(v) de 0,5 a 10 pphp de surfactante de silicio;

(vi) de cero a 50 pphp de retardante de la llama;

(vii) de cero a 20 pphp de un catalizador de gelificación o de un catalizador de soplado, o de una combinación de los mismos;

40

(b) poner en contacto la premezcla, como mínimo, con un poliisocianato con un índice de isocianato de 40 a 800. Las partes en peso por cien partes en peso de la formulación de polioliol se abrevian como pphp.

Las composiciones de la presente invención tienen múltiples grupos de amina terciaria que son útiles en aplicaciones del gel y espuma de poliuretano. En algunos aspectos, la presente invención da a conocer espumas de poliuretano que están sustancialmente libres de aminas volátiles y/u olores de amina.

45

#### DESCRIPCIÓN BREVE DE VARIAS VISTAS DE LOS DIBUJOS

La figura 1 presenta una representación de la altura de la espuma frente al tiempo para las formulaciones de espuma del ejemplo 13 y el ejemplo 15.

50

#### DEFINICIONES

Las siguientes definiciones y abreviaturas se dan a conocer a efectos de ayudar a los expertos en la materia en la comprensión de la descripción detallada de la presente invención. En la medida en que cualquier definición o uso dados a conocer por cualquier documento incorporado en el presente documento por referencia entre en conflicto con la definición o uso dado a conocer en el presente documento, prevalece la definición o el uso dados a conocer en el presente documento.

55

AHEW - peso equivalente de hidrógeno de amina.

60

EO - óxido de etileno.

EW - peso equivalente de hidroxilo de poliol.

Índice de isocianato - La cantidad real de poliisocianato usado dividida por la cantidad estequiométrica teóricamente necesaria de poliisocianato necesario para reaccionar con todo el hidrógeno activo en la mezcla de reacción, multiplicado por 100. También conocido como (Eq NCO/Eq de hidrógeno activo) x 100.

5 MDI - diisocianato de difenilmetano.

Mn - peso molecular promedio en número.

Mw - peso molecular promedio en peso.

PO - óxido de propileno.

pphp - partes en peso por cien partes en peso de la formulación de poliol.

10 PUR - poliuretano.

TDI - diisocianato de tolueno.

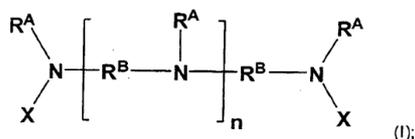
## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

### 15 Composiciones de poliol polimérico

La presente invención da a conocer composiciones de poliol polimérico que comprenden compuestos de poliol, y procedimientos de fabricación de dichas composiciones. Estas composiciones de poliol polimérico tienen a menudo un peso molecular promedio en peso (Mw) en el intervalo de 400 a 20.000. Las composiciones de poliol polimérico, según la presente invención, comprenden un producto de reacción de:

20

(a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

25

cada R<sup>A</sup> es, independientemente, metilo, etilo propilo, butilo, pentilo o hexilo;

cada R<sup>B</sup> es, independientemente, un alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;

cada X es, independientemente, un átomo de hidrógeno o R<sup>C</sup>-NH<sub>2</sub>;

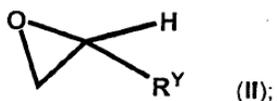
R<sup>C</sup> es un alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;

n es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y

30

la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 250 a 1.500; y

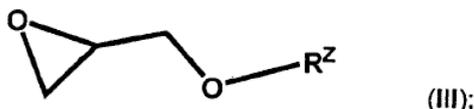
(b) como mínimo, un compuesto de epóxido que tiene la fórmula:



35

o,

como mínimo, un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



40

o, una combinación de los mismos;

en los que:

R<sup>Y</sup> es hidrógeno, fenilo, ciclohexilo, o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado;

R<sup>Z</sup> es hidrógeno, fenilo, un fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado.

45

Las composiciones de poliol polimérico de la presente invención tienen, en general, un Mw en el intervalo de 400 a 20.000. En otro aspecto, la composición de poliol polimérico tiene un Mw en el intervalo de 500 a 15.000, de 600 a 10.000, de 700 a 8.000, o de 800 a 6.000. Aun en otro aspecto, el Mw de la composición de poliol polimérico está en el intervalo de 900 a 5.500, o de 1.000 a 5.000. En un aspecto adicional, el Mw de la composición de poliol polimérico está entre 1.500 y 4.500.

50

Los datos de Mw, según la presente descripción, y los datos presentados en los ejemplos siguientes, se pueden determinar mediante desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI) o cromatografía de permeación en gel. Cabe indicar que la determinación del Mw de la composición polimérica incluye, por ejemplo, cuando el número entero n en la fórmula (I) es igual a cero.

Según un aspecto de la presente invención, la composición de poliol polimérico tiene un número de hidroxilos que varía de 5 a 600 mg de KOH/g. En otros aspectos de la presente invención, la composición de poliol polimérico tiene un número de hidroxilos de 10 a 550, de 15 a 500, o de 20 a 450. Sin embargo, en otro aspecto, el número de hidroxilos de la composición de poliol polimérico está en el intervalo de 30 a 400.

En otro aspecto de la presente invención, la composición de poliol polimérico puede tener un peso equivalente de hidroxilo (EW) de 75 a 12.000. De manera alternativa, la composición de poliol polimérico tiene un EW de 100 a 10.000, de 125 a 6.000, o de 150 a 4.000. En un aspecto diferente, el EW de la composición de poliol polimérico está en el intervalo de 200 a 2.000.

Las composiciones de poliol polimérico de la presente invención también se pueden caracterizar mediante un valor de amina. Por ejemplo, los valores de amina de composiciones de poliol polimérico dadas a conocer en el presente documento están habitualmente en el intervalo de 10 a 800 mg de KOH/g. En algunos aspectos de la presente invención, los valores de amina se encuentran dentro del intervalo de 25 a 700, tal como, por ejemplo, de 50 a 600, o de 75 a 500.

Mediante la descripción de  $R^B$  y  $R^C$  como grupos "alcanodiilo" en la fórmula (I), los solicitantes especifican el número de átomos de carbono en el grupo correspondiente, junto con el número de átomos de hidrógeno necesarios para cumplir con las reglas de valencia química para el grupo diilo respectivo. Por ejemplo, en la fórmula (I), el hecho de que  $R^B$  esté unido a otros dos grupos concuerda con esta descripción de un grupo alcanodiilo.

A menos que se especifique lo contrario, los grupos alcanodiilo descritos en el presente documento pretenden incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un grupo determinado; por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los diastereómeros están incluidos en esta definición. Como ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, el término propanodiilo se entiende que incluye 1,1-propanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,3-propanodiilo, y 2,2-propanodiilo. De manera similar, butanodiilo se entiende que incluye todos los estereoisómeros y regioisómeros diilo de butano, por ejemplo, n-butano-1,1-diilo, n-butano-1,2-diilo, n-butano-1,3-diilo, n-butano-1,4-diilo, n-butano-2,3-diilo, 2-metilpropano-1,1-diilo y 2-metilpropano-1,3-diilo.

Se encuentra dentro del alcance de la presente invención que cada  $R^A$  en la fórmula (I) es, independientemente, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo, incluyendo todos los isómeros estructurales. En otro aspecto, cada  $R^A$  es, independientemente, un alquilo  $C_2$ - $C_4$  lineal o ramificado. Por ejemplo, en algunos aspectos de la presente invención,  $R^A$  puede seleccionarse, independientemente, entre etilo, y propilo (es decir, n-propilo e iso-propilo).

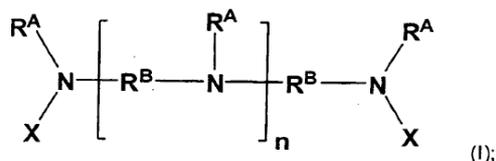
Cada  $R^B$  es, independientemente, un alcanodiilo  $C_3$ - $C_6$  lineal o ramificado, tal como, por ejemplo, un alcanodiilo  $C_3$ - $C_4$  lineal o ramificado. En un aspecto de la presente invención,  $R^B$  puede ser un alcanodiilo  $C_3$  lineal (es decir, 1,3-propanodiilo).

En la fórmula (I), cada X es, independientemente, un átomo de hidrógeno o  $R^C$ - $NH_2$ . Cuando X es  $R^C$ - $NH_2$ ,  $R^C$  puede ser un alcanodiilo  $C_3$ - $C_6$  lineal o ramificado. De manera alternativa, en otro aspecto de la presente invención,  $R^C$  es un alcanodiilo  $C_3$ - $C_4$  lineal o ramificado. Sin embargo, en otro aspecto,  $R^C$  es un alcanodiilo  $C_3$  lineal (es decir, 1,3-propanodiilo).

Por ejemplo, según un aspecto de la presente invención, se da a conocer una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula (I) en la que cada  $R^A$  es un grupo metilo, cada  $R^B$  es un alcanodiilo  $C_3$  lineal (es decir, 1,3-propanodiilo), cada X es  $R^C$ - $NH_2$ , en el que  $R^C$  es un alcanodiilo  $C_3$  lineal (es decir, 1,3-propanodiilo).

Las composiciones de poliol polimérico y las composiciones de amina polimérica dadas a conocer en el presente documento se describen como polímeros, lo cual indica que comprenden, como mínimo, una unidad de repetición. La utilización de los solicitantes del término "polímero" se entiende que incluye todos los polímeros de peso molecular, incluyendo polímeros de menor peso molecular u oligómeros. Dado que no existe un corte aceptado por la industria del peso molecular entre un polímero y un oligómero, los solicitantes han optado por utilizar el término polímero a lo largo de la presente descripción y pretenden que el término polímero abarque también oligómeros.

Dado que las composiciones de la presente invención son poliméricas, incluyen necesariamente mezclas de moléculas de diferente tamaño, con diferentes números de unidades de repetición. Además, para una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



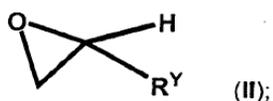
en la que  $\text{R}^{\text{A}}$ ,  $\text{R}^{\text{B}}$ , y  $\text{X}$  son tal como se ha indicado anteriormente, el número entero  $n$  puede ser cero.

5 Por ejemplo, el grupo entre los corchetes de la fórmula (I) muestra una unidad de repetición en una molécula o compuesto determinado, en el que el número entero " $n$ " representa el número de unidades de repetición en esa molécula o compuesto. Dado que la composición de amina polimérica dada a conocer en el presente documento es polimérica, está necesariamente representada por una mezcla de moléculas o compuestos de varios tamaños, es decir, diferentes valores de  $n$ . Según la presente invención,  $n$  está en el intervalo de 0 a 10. Además, en un aspecto de la presente invención,  $n$  puede variar de 1 a 10. Se entiende que  $n$  representa un número entero que designa el número de unidades de repetición para una sola molécula o compuesto dentro de la composición polimérica, en el que la composición polimérica tiene una distribución de valores de  $n$ , una distribución de tamaños moleculares, y una distribución de pesos moleculares. Un valor promedio de  $n$  en la fórmula (I) se puede determinar fácilmente a partir del peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) respectivo, tal como se da a conocer en la publicación de patente de Estados Unidos No. 2008-0194776, publicada el 14 de agosto de 2008, y la solicitud de patente de Estados Unidos No. 11/740.307, presentada el 26 de abril de 2007. La determinación de un valor promedio de  $n$  no necesariamente daría lugar a un número entero o un número entero positivo, dependiendo de la distribución de peso molecular respectivo.

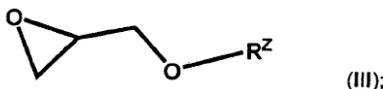
20 El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de la composición de amina polimérica está en un intervalo de 250 a 1.500. En otros aspectos de la presente invención, el  $M_n$  de la composición de amina polimérica puede estar en el intervalo de 275 a 1.000, por ejemplo, de 300 a 800.

25 Las composiciones de polioliol polimérico de la presente invención se describen como polioles, lo cual indica que comprenden, como mínimo, un grupo hidroxilo. Los solicitantes han optado por utilizar el término "polioliol" a lo largo de la presente descripción y pretenden que el término "polioliol" abarque también "dioles". Las composiciones de polioliol polimérico de la presente invención pueden actuar como polioles autocatalíticos en ciertas aplicaciones del gel y espuma de poliuretano.

30 Las composiciones de polioliol polimérico de la presente invención comprenden un producto de reacción de la composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula (I) y, como mínimo, un compuesto de epóxido que tiene la fórmula:



35 o, como mínimo, un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



40 o, combinaciones de los mismos.

45 En la fórmula (II),  $\text{R}^{\text{Y}}$  puede ser hidrógeno, fenilo, ciclohexilo o un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  lineal o ramificado. Según un aspecto de la presente invención,  $\text{R}^{\text{Y}}$  es metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo. En otro aspecto,  $\text{R}^{\text{Y}}$  puede ser hidrógeno, fenilo o ciclohexilo. Aun en otro aspecto,  $\text{R}^{\text{Y}}$  es hidrógeno, metilo o fenilo. En este aspecto, cuando  $\text{R}^{\text{Y}}$  es hidrógeno, metilo o fenilo, los compuestos de epóxido de fórmula (II) son, respectivamente, óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de estireno.

50  $\text{R}^{\text{Z}}$  en la fórmula (III) puede ser hidrógeno, fenilo, un fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  lineal o ramificado, o un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  lineal o ramificado. Por ejemplo, en un aspecto de la presente invención,  $\text{R}^{\text{Z}}$  puede ser hidrógeno, fenilo o un fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  lineal o ramificado. En otro aspecto de la presente invención,  $\text{R}^{\text{Z}}$  es metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo. Sin embargo, aun en otro aspecto de la presente invención,  $\text{R}^{\text{Z}}$  puede ser fenilo o fenilo sustituido con butilo.

Según la presente invención, se dan a conocer procedimientos de fabricación de estas composiciones de polioliol polimérico. En la publicación de patente de Estados Unidos No. 2008-0194776, publicada el 14 de agosto de 2008, y la solicitud de patente de Estados Unidos No. 11/740.307, presentada el 26 de abril de 2007, se dan a conocer procedimientos para producir el material de partida de composición de amina polimérica útil para la síntesis de una composición de polioliol polimérico. Uno de dichos procedimientos comprende:

A. combinar una primera amina primaria con una cetona, aldehído, o un primer nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturados para formar una cetona, aldehído, o primer nitrilo intermedio;

B. introducir la cetona, aldehído, o primer nitrilo intermedio en una primera fase líquida que contiene una segunda amina primaria en presencia de hidrógeno para formar un polímero de diamina secundaria, en el que la segunda amina primaria puede ser la misma o diferente de la primera primaria amina;

C. combinar el polímero de diamina secundaria con un segundo nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado para formar compuestos bis-cianoetilados, en el que el segundo nitrilo puede ser el mismo o diferente del primer nitrilo; y

D. introducir los compuestos bis-cianoetilados en una segunda fase líquida en presencia de hidrógeno para formar una composición de amina polimérica.

Este procedimiento puede dar lugar a una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula (I), en la que:

cada  $R^A$  es, independientemente, un alquilo  $C_1-C_6$  lineal o ramificado;

cada  $R^B$  es, independientemente, un alcanodiilo  $C_3-C_6$  lineal o ramificado;

cada X es, independientemente, un átomo de hidrógeno o  $R^C-NH_2$ ;

$R^C$  es un alcanodiilo  $C_3-C_6$  lineal o ramificado;

n es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y

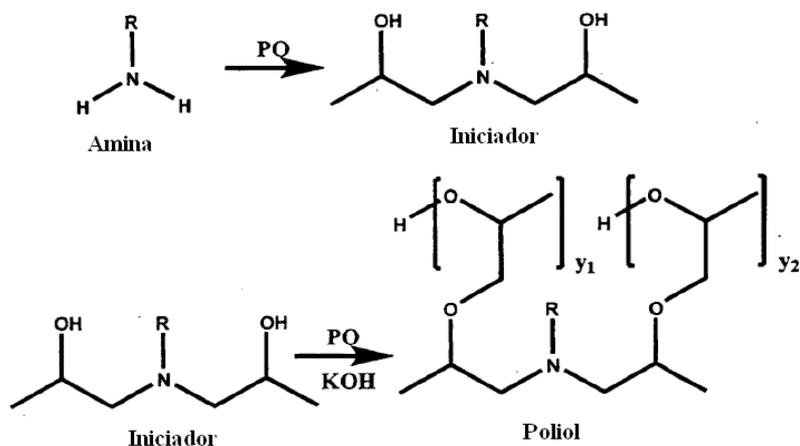
la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 250 a 1.500.

Un procedimiento general para la producción de una composición de polioliol polimérico a partir de un compuesto de amina o una composición de amina polimérica es el siguiente. En primer lugar, la amina se hace reaccionar, como mínimo, con un compuesto de epóxido, como mínimo, un compuesto de glicidil éter, o combinaciones de los mismos. Como ilustración, la síntesis se describirá de manera genérica para óxido de etileno u óxido de propileno, pero el alcance de la presente invención no se limita sólo a estos compuestos de epóxido. El compuesto o la composición de amina se hacen reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno, normalmente a temperaturas en el intervalo de 40°C a 120°C. La cantidad de óxido requerida se basa habitualmente en la cantidad estequiométrica de hidrógenos activos en el compuesto o composición de amina. Tras la finalización de la adición del óxido correspondiente, la mezcla de reacción se puede mantener a 40-120°C durante aproximadamente dos horas hasta que todo el óxido ha reaccionado.

El iniciador de polioliol obtenido en esta reacción se mezcla, a continuación, con un catalizador y esta mezcla se hace reaccionar posteriormente con óxido de etileno u óxido de propileno a una temperatura en el intervalo de 100°C a 160°C. Un catalizador tradicional utilizado en esta reacción, y conocido por los expertos en la materia, es KOH. Como catalizador de alcoxilación se pueden utilizar otros catalizadores de hidróxido alcalino o de hidrato de hidróxido alcalino basados en Ba (bario) o Sr (estroncio), produciendo productos con menos insaturación que los producidos utilizando el catalizador de KOH tradicional. En las patentes de Estados Unidos No. 5.070.125, 5.010.187 y 5.114.619 se describen procedimientos para la producción de polioliol usando catalizadores de Ba o Sr. Los niveles altos de insaturación, especialmente con polioliol de peso equivalente elevado, actúan como terminadores de cadena en la producción de espumas de poliuretano, dando lugar a, por ejemplo, espumas con poca resistencia a la compresión, poca resistencia a la tracción, reactividad reducida, y una acción de envejecimiento reducida en condiciones de humedad. Los catalizadores Ba y Sr también proporcionan una eficacia mejorada del bloqueo de hidroxilos primarios para el mismo porcentaje en peso de óxido de etileno utilizado. Cuando se utilizan catalizadores de Ba o Sr, se puede añadir agua durante la reacción del óxido de etileno u óxido de propileno con el iniciador. Esta adición de agua puede reducir la cantidad de insaturación en el producto de polioliol final. Otro catalizador que se puede utilizar para producir polioliol es un catalizador de cianuro de metal doble, que puede proporcionar una distribución de peso molecular diferente de la composición de polioliol polimérico de la que se consigue usando KOH. En las patentes de Estados Unidos Nos. 5.470.813, 5.589.431 y 6.008.263 se dan a conocer ejemplos de catalizadores de cianuro de metal doble.

En un aspecto que utiliza óxido de propileno como reactivo, la mezcla de reacción que contiene el iniciador de polioliol y el catalizador (en agua) se calienta hasta una temperatura en el intervalo de 100°C a 160°C y la presión se reduce para eliminar el agua, pero sin volatilizar otros materiales de la mezcla de reacción. El agua se elimina hasta el punto en que el catalizador de hidróxido ya no se disuelve. A una temperatura de 100°C, se alimenta óxido de propileno al reactor a un caudal suficiente para mantener la presión en el reactor en el intervalo de 30-60 psig. La velocidad de adición y la cantidad del óxido de propileno añadido depende del tipo de polioliol deseado. Adicionalmente, si se

5 desea, a continuación, el producto se puede bloquear posteriormente con óxido de etileno a la misma temperatura y presión para producir un polioli que contiene grupos hidroxilo primarios. A continuación, se muestra un esquema de reacción generalizado para la síntesis de un polioli a partir de un compuesto de amina para un compuesto con fórmula general R-NH<sub>2</sub>, en el que R puede ser, en algunos aspectos, un grupo que contiene átomos de hidrógeno activos. Se muestran el catalizador de KOH y el reactivo de óxido de propileno, e y<sub>1</sub> e y<sub>2</sub> son, independientemente, números enteros en el intervalo de 1 a 60.



10 Después de la formación del polioli, se requiere la neutralización del catalizador alcalino residual, seguida, si es necesario, de la filtración de la sal resultante. Una neutralización insuficiente puede conducir a problemas no deseados en la producción de espumas de PUR, tales como velocidades y cantidades de formación de espuma de poliuretano inconsistentes, y decoloración. Un agente de neutralización tradicional es el ácido clorhídrico. Una alternativa al ácido clorhídrico para la neutralización es la utilización de un exceso de ácido fórmico, tal como se describe en la patente de Estados Unidos No. 4.877.879. Si se desea, el exceso de ácido fórmico se puede descomponer en dióxido de carbono e hidrógeno a temperaturas elevadas.

15 Si el catalizador alcalino utilizado para producir el polioli es de KOH y la neutralización es con ácido fórmico, la sal de formiato de potasio resultante, en general, es soluble en la mezcla de polioles. Si se utiliza hidróxido de bario o estroncio, la filtración puede ser necesaria para eliminar la sal.

20 La eliminación de materiales volátiles puede ser necesaria dependiendo del procedimiento de síntesis utilizado, el tipo de catalizador, el contenido de agua inicial, el grado de isomerización del polioli, etc. Se puede utilizar la destilación al vacío para eliminar el material de punto de ebullición bajo o volátil de la composición de polioli polimérico. Los expertos en la materia conocen otros procedimientos de formación de un polioli a partir de una amina, incluyendo los procesos descritos en la patente de Estados Unidos No. 5.476.969, la patente de Estados Unidos No. 5.589.431 y la publicación PCT WO 2004/060956.

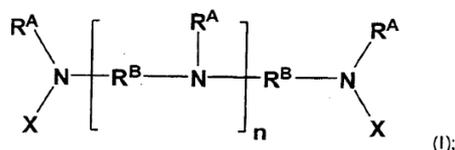
25 Los solicitantes dan a conocer varios tipos de intervalos en la presente invención. Entre éstos se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, un intervalo del número de átomos, un intervalo de números enteros, un intervalo de pesos moleculares, un intervalo de pesos equivalentes, un intervalo de números de hidroxilo y un intervalo de temperaturas. Cuando los solicitantes dan a conocer o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los solicitantes es dar a conocer o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo pueda razonablemente comprender, incluyendo los valores de los extremos del intervalo, así como cualquier subintervalo y combinación de subintervalos comprendidos en el mismo. Por ejemplo, cuando los solicitantes dan a conocer o reivindican un grupo químico que tiene un cierto número de átomos de carbono, la intención de los solicitantes es dar a conocer o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo pueda comprender, en concordancia con la descripción del presente documento. Por ejemplo, la descripción de que "R<sup>Y</sup>" puede ser un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub> lineal o ramificado, o en un lenguaje alternativo, que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un grupo "R<sup>Y</sup>" que se puede seleccionar, independientemente, de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ó 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>), e incluyendo también cualquier combinación de los intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alquilo C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>).

45 De manera similar, se proporciona otro ejemplo representativo para el peso molecular promedio en peso (Mw) de las composiciones de polioli polimérico. Para una descripción que la composición de polioli polimérico tiene un Mw de 400 a 20.000, los solicitantes pretenden mencionar que el Mw se puede seleccionar entre 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1.000, 1.100, 1.200, 1.300, 1.400, 1.500, 1.600, 1.700, 1.800, 1.900, 2.000, 2.100, 2.200, 2.300, 2.400, 2.500, 2.600, 2.700, 2.800, 2.900, 3.000, 3.100, 3.200, 3.300, 3.400, 3.500, 3.600, 3.700, 3.800, 3.900, 4.000, 4.100, 4.200, 4.300, 4.400, 4.500, 4.600, 4.700, 4.800, 4.900, 5.000, 5.100, 5.200, 5.300, 5.400, 5.500, 5.600, 5.700, 5.800, 5.900,

- 6.000, 6.100, 6.200, 6.300, 6.400, 6.500, 6.600, 6.700, 6.800, 6.900, 7.000, 7.100, 7.200, 7.300, 7.400, 7.500, 7.600, 7.700, 7.800, 7.900, 8.000, 8.100, 8.200, 8.300, 8.400, 8.500, 8.600, 8.700, 8.800, 8.900, 9.000, 9.100, 9.200, 9.300, 9.400, 9.500, 9.600, 9.700, 9.800, 9.900, 10.000, 10.500, 11.000, 11.500, 12.000, 12.500, 13.000, 13.500, 14.000, 14.500, 15.000, 15.500, 16.000, 16.500, 17.000, 17.500, 18.000, 18.500, 19.000, 19.500 ó 20.000. Adicionalmente, el Mw puede estar dentro de cualquier intervalo de 400 a 20.000 (por ejemplo, el Mw se encuentra en el intervalo de 1.000 a 5.000), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre 400 y 20.000. Del mismo modo, todos los otros intervalos descritos en este documento deben interpretarse de una manera similar a estos dos ejemplos.
- Los solicitantes se reservan el derecho de descartar o excluir cualquier elemento individual de cualquiera de dichos grupos, incluyendo cualquier subintervalo o combinaciones de subintervalos dentro del grupo, que se pueden reivindicar según un intervalo o, de cualquier forma similar, si por cualquier razón los solicitantes eligen reivindicar menos del alcance completo de la descripción, por ejemplo, para justificar una referencia que los solicitantes no conocen en el momento de presentar la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho de descartar o excluir cualquier sustituyente, análogo, compuesto, ligando, estructura individual, o grupos de los mismos, o cualquier elemento de un grupo reivindicado, si por cualquier razón los solicitantes eligen reivindicar menos del alcance completo de la descripción, por ejemplo, para justificar una referencia que los solicitantes no conocen en el momento de presentar la solicitud.
- El término "producto de contacto" se utiliza en el presente documento para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, en cualquier forma y durante cualquier periodo de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto mediante combinación o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente puede tener lugar en la presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones o formulaciones descritas en el presente documento. La combinación de materiales o componentes adicionales se puede realizar mediante cualquier procedimiento conocido por un experto en la materia. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, emulsiones, productos de reacción, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no es necesario que los componentes respectivos reaccionen entre sí.
- Aunque las composiciones y procedimientos se describen en términos de "que comprenden" varios componentes o etapas, las composiciones y procedimientos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas.

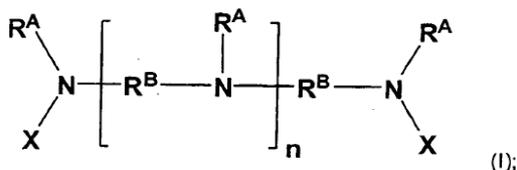
### Formulaciones de polioliol

- En otro aspecto de la presente invención se da a conocer una formulación de polioliol. Dicha formulación comprende un producto de contacto de:
- (i) una composición de polioliol polimérico y  
 (ii) como mínimo, un segundo polioliol, en el que dicho, como mínimo, un segundo polioliol es, como mínimo, un polioliol de poliéter, como mínimo, un polioliol de poliéster, o, como mínimo, un polioliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos.
- La composición de polioliol polimérico tiene, en general, un Mw de 400 a 20.000 y comprende un producto de reacción de:
- (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

- cada  $\text{R}^{\text{A}}$  es, independientemente, etilo, propilo, pentilo o hexilo;  
 cada  $\text{R}^{\text{B}}$  es, independientemente, un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;  
 cada X es, independientemente, un átomo de hidrógeno o  $\text{R}^{\text{C}}\text{-NH}_2$ ;  
 $\text{R}^{\text{C}}$  es un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;  
 n es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y
- la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número ( $\text{M}_n$ ) de 250 a 1.500;  
 o  
 una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

cada  $\text{R}^{\text{A}}$  es, independientemente, metilo, etilo, propilo, pentilo o hexilo;

cada  $\text{R}^{\text{B}}$  es, independientemente, un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;

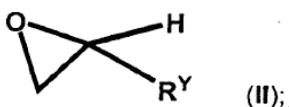
cada X es  $\text{R}^{\text{C}}\text{-NH}_2$ ;

$\text{R}^{\text{C}}$  es un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;

n es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y

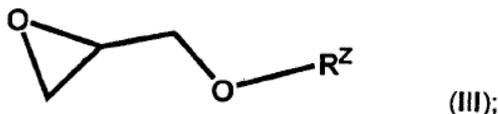
la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número ( $\text{M}_n$ ) de 250 a 1.500; y

(b) como mínimo, un compuesto de epóxido que tiene la fórmula:



o,

como mínimo, un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



o,

una combinación de los mismos;

en los que:

$\text{R}^{\text{Y}}$  es hidrógeno, fenilo, ciclohexilo, o un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  lineal o ramificado;

$\text{R}^{\text{Z}}$  es hidrógeno, fenilo, un fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  lineal o ramificado, o un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  lineal o ramificado.

Los polioles se pueden utilizar con poliisocianatos para formar poliuretanos y espumas de poliuretano de la presente invención, tal como se describe a continuación. En un aspecto, se puede utilizar una composición de polioli polimérico de la presente invención con poliisocianatos sin la adición de otros polioles.

De manera alternativa, se puede utilizar una formulación de polioli. Dicha formulación comprende un producto de contacto de una composición de polioli polimérico, como mínimo, con un segundo polioli, en el que dicho, como mínimo, un segundo polioli es, como mínimo, un polioli de poliéter, como mínimo, un polioli de poliéster, o, como mínimo, un polioli polimérico, o cualquier combinación de los mismos. En la formulación de polioli, la proporción en peso de la composición de polioli polimérico con respecto a dicho, como mínimo, un segundo polioli puede variar de 50:1 a 1:5.000. En otros aspectos, la proporción en peso de la composición de polioli polimérico con respecto a dicho, como mínimo, un segundo polioli en la formulación de polioli puede variar de 10:1 a 1:1.000, de 5:1 a 1:500, o de 4:1 a 1:250. Aun, en otro aspecto, la proporción en peso de la composición de polioli polimérico con respecto a dicho, como mínimo, un segundo polioli se encuentra en el intervalo de 3:1 a 1:100, o de 2:1 a 1:50.

Entre los segundos polioles adecuados que se pueden utilizar en formulaciones de polioli, y, posteriormente, en procesos de formación de espuma de PUR, si se desea, se incluyen éter de polialquileno y polioles de poliéster. El polioli de éter de polialquileno incluye los polímeros de poli(óxido de alquileno), tales como polímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) polímeros y copolímeros con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihídricos, incluyendo dioles y trioles. Entre los polioles se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilol propano, ciclohexanodiol, azúcares, tales como sacarosa y polioles del tipo de peso molecular bajo, o una combinación de los mismos.

En la presente invención se pueden utilizar polioles de poliéter de amina. Éstos se pueden preparar cuando una amina, tal como, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, tolilendiamina, difenilmetanodiamina, o trietanolamina, se hace reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno.

En otro aspecto de la presente invención, se puede utilizar un único polioli de poliéter de peso molecular elevado, o

una mezcla de polioles de poliéter de peso molecular elevado, tales como mezclas de materiales difuncionales y trifuncionales y/o materiales de diferente peso molecular o diferente composición química. Aun en otro aspecto de la presente invención, se pueden utilizar polioles de poliéster, incluyendo los producidos cuando un ácido dicarboxílico se hace reaccionar con un diol en exceso. Entre los ejemplos no limitantes se incluyen ácido adípico o ácido ftálico o anhídrido ftálico que reaccionan con etilenglicol o butanodiol. Los polioles útiles en la presente invención se pueden producir mediante la reacción de una lactona con un diol en exceso, por ejemplo, se hace reaccionar caprolactona con propilenglicol. En un aspecto adicional, los compuestos que contienen hidrógeno activo, o polioles, tales como polioles de poliéster y polioles de poliéter, y combinaciones de los mismos, son útiles en la presente invención.

Además de polioles de poliéster y poliéter, se puede utilizar un poliol polimérico. Un poliol polímero no es una composición de poliol polimérico de la presente invención. Una composición de poliol polimérico, tal como se describe anteriormente, comprende un producto de reacción de una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula (I) y, como mínimo, un compuesto de epóxido que tiene la fórmula (II), o, como mínimo, un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula (III), o una combinación de los mismos. Los polioles poliméricos se pueden utilizar, por ejemplo, en espumas de poliuretano para aumentar la resistencia de la espuma a la deformación, es decir, para aumentar las propiedades de soporte de carga de la espuma. Los expertos en la materia conocen polioles poliméricos adecuados (incluyendo polioles en copolímeros) e incluyen, pero sin limitarse a los mismos, polioles de injerto, polioles modificados con poliurea, o mezclas de los mismos. Un poliol de injerto puede ser un triol en el que los monómeros de vinilo, tales como estireno y acrilonitrilo, se copolimerizan por injerto. Un poliol modificado con poliurea puede ser un poliol que contiene una dispersión de poliurea formada mediante la reacción de una diamina con TDI. El TDI se utiliza a menudo en exceso, por lo que parte del TDI puede reaccionar tanto con el poliol como con la poliurea. Una variación de poliol modificado con poliurea se abrevia como poliol PIPA, y se forma mediante la polimerización in situ de TDI y alcanolamina en el poliol.

En otro aspecto, dicho, como mínimo, un segundo poliol que es útil en las composiciones o formulaciones de la presente invención es, como mínimo, un poliol de poliéter, como mínimo, un poliol de poliéster, o, como mínimo, un poliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos. Dependiendo de los requisitos de soporte de carga y la aplicación final particular de la espuma, los polioles poliméricos pueden estar ausentes de la formulación de poliol, o pueden comprender hasta el 100 por cien de la parte de dicho, como mínimo, un segundo poliol de la formulación de poliol. En otro aspecto, los polioles poliméricos pueden comprender del 10 por ciento al 80 por ciento en peso, o del 25 por ciento al 65 por ciento en peso, de la parte de segundo poliol de la formulación de poliol.

Con respecto a la presente invención, cuando se habla de una cantidad en peso de un material en una composición o formulación, la cantidad dependerá de la cantidad total de poliol empleado. Por lo tanto, pphp representa las partes en peso por cien partes en peso de la formulación de poliol. Como ejemplo, si la formulación de poliol incluye el 50% de una composición de poliol polimérico de la presente invención y el 50% de un poliol de poliéster, se utiliza el poliol total en la formulación para determinar las pphp de otros materiales. De este modo, las pphp de un agente de soplado usado, por ejemplo, en una formulación de espuma de poliuretano depende de la cantidad total de poliol en la formulación de poliol (composición de poliol polimérico más todos los otros polioles).

### **Poliisocianatos**

Entre los poliisocianatos que son útiles en el proceso de formación de gel o espuma de poliuretano se incluyen, pero sin limitación a los mismos, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de fenileno, diisocianato de tolueno (TDI), isómeros de diisocianato de difenilmetano (MDI), MDI hidratados y diisocianato de 1,5-naftaleno. Por ejemplo, se pueden utilizar fácilmente en la presente invención 2,4-TDI, 2,6-TDI, y mezclas de los mismos. Entre otras mezclas adecuadas de diisocianatos se incluyen, pero sin limitación a las mismas, aquellas conocidas en la técnica como MDI crudo, o PAPI, que contienen diisocianato de 4,4'-difenilmetano junto con otros poliisocianatos superiores isoméricos y análogos. En otro aspecto de la presente invención, son adecuados prepolímeros de poliisocianatos que comprenden una mezcla parcialmente prereaccionada de poliisocianatos y poliol de poliéter o poliéster. Aun en otro aspecto, el poliisocianato comprende MDI, o consiste esencialmente en MDI o mezclas de MDI. Aun en otro aspecto, el poliisocianato comprende MDI o TDI, o una combinación de los mismos.

Las composiciones y los procedimientos de fabricación de espuma de PUR de la presente invención se pueden utilizar para producir muchos tipos de espuma. Las composiciones son útiles, por ejemplo, en la formación de productos de espuma para aplicaciones rígidas, semirígidas y flexibles, cada una de las cuales puede requerir un índice de isocianato diferente. Tal como se ha definido anteriormente, el índice de isocianato es la cantidad real de poliisocianato utilizado dividido por la cantidad estequiométrica teóricamente necesaria de poliisocianato necesario para reaccionar con todo el hidrógeno activo en la mezcla de reacción, multiplicado por 100. Para los objetivos de la presente invención, el índice de isocianato se representa mediante la ecuación: índice de isocianato = (Eq. NCO/Eq. de hidrógeno activo) x 100, en la que Eq. NCO es el número de grupos funcionales NCO en el poliisocianato, y Eq. de hidrógeno activo es el número de átomos de hidrógeno activos equivalentes.

Los productos de espuma que se producen con un índice de isocianato de 40 a 800 están dentro del alcance de la

presente invención. Según otros aspectos de la presente invención, el índice de isocianato es de 50 a 500, o de 60 a 300. De manera alternativa, los productos de espuma producidos con un índice de isocianato de 70 a 200 son útiles en otros aspectos de la presente invención.

## 5 Catalizadores de uretano

La presencia de múltiples grupos de amina terciaria en las composiciones de polioliol polimérico de la presente invención puede reducir o eliminar la necesidad de incluir un catalizador de uretano convencional cuando se formula un polímero o espuma de poliuretano. Sin embargo, en otros aspectos de la presente invención, se pueden utilizar catalizadores de uretano en composiciones o formulaciones junto con dichas composiciones de polioliol polimérico.

En general, los sistemas de catalizadores para la espuma de poliuretano comprenden compuestos que aceleran tanto la reacción de soplado (agua e isocianato) como la reacción de gelificación (polioliol e isocianato). Es ventajoso equilibrar estas reacciones a efectos de producir espumas de calidad con propiedades aceptables. Las composiciones y formulaciones de la presente invención comprenden un único compuesto que acelera, pero manteniendo el equilibrio, tanto la reacción de soplado como la reacción de gelificación. De manera alternativa, las composiciones pueden comprender, como mínimo, un catalizador que acelera predominantemente la reacción de soplado (un catalizador de soplado), o, como mínimo, un catalizador que acelera predominantemente la reacción de gelificación (un catalizador de gelificación), o una combinación de los mismos. Tal como se describe en el presente documento, un catalizador de soplado es un catalizador que predominantemente acelera la reacción de soplado, pero también puede, en ciertas circunstancias, acelerar la reacción de gelificación, aunque en un grado menor. De manera similar, un catalizador de gelificación es un catalizador que predominantemente acelera la reacción de gelificación, pero también puede, en ciertas circunstancias, acelerar la reacción de soplado, aunque en un grado menor.

Entre los catalizadores de uretano que son adecuados para utilizar en las composiciones descritas en el presente documento se incluyen, pero sin limitación a los mismos, catalizadores de sales metálicas, compuestos organometálicos, compuestos con función amina, o una combinación de los mismos. Entre los catalizadores de sales metálicas y compuestos organometálicos no limitantes se incluyen, organoestaños, organobismutos, sales de estaño, sales de bismuto, o cualquier combinación de los mismos. Entre los compuestos de amina se pueden incluir, por ejemplo, catalizadores de gelificación, tales como trietilendiamina (TEDA), N-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, N-metilmorfolina (disponible comercialmente como el catalizador DABCO<sup>®</sup> NMM), N-etilmorfolina (disponible comercialmente como el catalizador DABCO<sup>®</sup> NEM), trietilamina (disponible comercialmente como el catalizador DABCO<sup>®</sup> TETN), N,N'-dimetilpiperazina, 1,3,5-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina (disponible comercialmente como el catalizador Polycat<sup>®</sup> 41), 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (disponible comercialmente como el catalizador DABCO<sup>®</sup> TMR<sup>®</sup> 30), N-metildiciclohexilamina (disponible comercialmente como el catalizador Polycat<sup>®</sup> 12), pentametildipropilén triamina (disponible comercialmente como el catalizador Polycat<sup>®</sup> 77), N-metil-N'-(2-dimetilamino)-etil-piperazina, tributilamina, dimetilaminociclohexilamina (disponible comercialmente como el catalizador Polycat<sup>®</sup> 8), pentametildipropiléntriamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, tris(3-dimetilamino)propilamina (disponible comercialmente como el catalizador Polycat<sup>®</sup> 9), 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undeceno (disponible comercialmente como el catalizador DABCO<sup>®</sup> DBU o sus derivados bloqueados con ácido), así como cualquier combinación de los mismos. Entre los catalizadores no inestables de amina terciaria se incluyen catalizadores tanto de gelificación como de soplado. Entre los catalizadores de gelificación de ejemplo se incluyen N,N-bis(3-dimetilamino-propil) N-isopropanolamina, N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina (disponible comercialmente como el catalizador DABCO<sup>®</sup> T), N,N,N'-trimetilaminopropiletanolamina (disponible comercialmente como el catalizador Polycat<sup>®</sup> 17), N,N-dimetiletanolamina (disponible comercialmente como el catalizador DABCO<sup>®</sup> DMEA), N,N-dimetil-N',N'-2-hidroxi(propil)-1,3-propilendiamina, dimetilaminopropilamina (DMAPA), N,N-dimetilaminoetoxietanol, metil-hidroxi-etil-piperazina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina (disponible comercialmente como el catalizador Polycat<sup>®</sup> 15), N,N-dimetilaminopropil urea (disponible comercialmente como los catalizadores DABCO<sup>®</sup> NE1060 o DABCO<sup>®</sup> NE1070), N,N'-bis(3-dimetilaminopropil) urea (disponible comercialmente como los catalizadores DABCO<sup>®</sup> NE1060 o DABCO<sup>®</sup> NE1070), bis(dimetilamino)-2-propanol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-(2-hidroxi)propilimidazol, N-(2-hidroxi)etilimidazol, o cualquier otro catalizador de gelificación que contenga un grupo reactivo de isocianato. Entre los catalizadores de soplado se incluyen, pero sin limitación a los mismos, pentametildietiléntriamina (disponible comercialmente como el catalizador Polycat<sup>®</sup> 5), hexametiltrietiléntetramina, heptametiltetraetilenpentamina, bis(dimetilaminoetil) éter (disponible comercialmente como el catalizador DABCO<sup>®</sup> BL19, así como cualquier combinación de los mismos. Tal como se ha indicado anteriormente, algunos de estos catalizadores pueden acelerar tanto la reacción de gelificación como la reacción de soplado.

Entre los catalizadores no inestables de soplado de ejemplo se incluyen 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino] etanol (disponible comercialmente como el catalizador DABCO<sup>®</sup> NE200), dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil) éter, N,N,N'-trimetil-N'-amino-propil-bis(aminoetil) éter (disponible comercialmente como el catalizador DABCO<sup>®</sup> NE300), o cualquier catalizador de soplado de amina terciaria que contenga un grupo reactivo de isocianato.

Adicionalmente, algunos de estos catalizadores también pueden acelerar la reacción de trimerización, es decir, la

reacción de los poliisocianatos para formar poliisocianuratos. Aunque no es un requisito, las composiciones de la presente invención pueden comprender además otros materiales catalíticos, tales como sales de carboxilato, que también pueden acelerar la reacción de trimerización.

- 5 Con respecto a la presente invención, cuando se habla de una cantidad en peso de una composición de catalizador, la cantidad incluirá la cantidad total de todos los catalizadores, a menos que se indique lo contrario. Como ejemplo, si se utilizan 0,8 pphp de un catalizador de gelificación y 0,7 pphp de un catalizador de soplado en una composición de catalizador determinada, la cantidad de catalizador total de la espuma de poliuretano es de 1,5 pphp.

## 10 Agentes de soplado

Entre los agentes de soplado que se pueden utilizar solos o combinados en el proceso de formación de espuma de PUR se incluyen, pero sin limitación a los mismos, agua, cloruro de metileno, acetona, clorofluorocarbonos (CFC), hidrofurocarbonos (HFC), hidroclofluorocarbonos (HCFC), e hidrocarburos. Entre los ejemplos no limitantes de HFC se incluyen HFC-245fa, HFC-134a, y HFC-365. Entre los ejemplos ilustrativos de HCFC se incluyen HCFC-141b, HCFC-22, y HCFC-123. Entre los hidrocarburos de ejemplo se incluyen n-pentano, iso-pentano, ciclopentano, o cualquier combinación de los mismos.

20 La cantidad de agente de soplado utilizado puede variar en función, por ejemplo, del uso pretendido y la aplicación del producto de espuma y la rigidez y la densidad deseadas de la espuma. En las formulaciones de espuma y los procedimientos para la preparación de espumas de poliuretano de la presente invención de espuma, el agente de soplado está presente en cantidades de 0,5 a 50 partes en peso por cien partes en peso de la formulación de polioliol (pphp), de 1 a 35 pphp, de 1,5 a 20 pphp, o de 2 a 10 pphp. Si el agua está presente en la formulación, para utilizar como agente de soplado o de otro modo, el agua puede estar presente en cantidades de hasta 20 pphp. En otras palabras, el agua puede variar de 0 a 20 pphp. En otro aspecto, el agua puede variar de 0 a 15 pphp, de 0 a 12 pphp, de 0 a 8 pphp, o de 0 a 4 pphp.

## Aditivos diversos

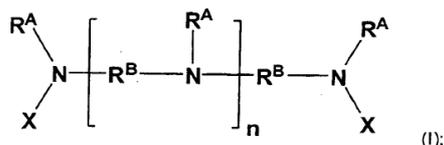
30 Dependiendo de los requisitos durante la fabricación de la espuma o para la aplicación final del producto de espuma, se pueden utilizar varios aditivos en las composiciones y las formulaciones de espuma de PUR para ajustarse a propiedades específicas. Entre éstos se incluyen, pero sin limitación a los mismos, agentes de reticulación, estabilizadores de celda, retardantes de la llama, extensores de cadena, resinas epoxi, resinas acrílicas, agentes de carga, pigmentos, o cualquier combinación de los mismos. Se entiende que se pueden incluir otras mezclas o materiales que son conocidos en la técnica en las composiciones y formulaciones de espuma y están dentro del alcance de la presente invención.

40 Entre los agentes de reticulación adecuados se incluyen, pero sin limitación a los mismos, dietanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina, tripropanolamina, o cualquier combinación de los mismos. Dichos agentes de reticulación también pueden actuar como catalizadores de uretano debido a la presencia de un grupo amino en su estructura química. Los agentes de reticulación pueden estar presentes en la formulación de espuma en cantidades de 0,05 a 10 pphp, de 0,1 a 8 pphp, de 0,2 a 6 pphp, de 0,3 a 4 pphp, de 0,4 a 3 pphp, o de 0,5 a 2 pphp. Entre los estabilizadores de celda se incluyen surfactantes, tales como organopolisiloxanos. Los surfactantes de silicio pueden estar presentes en la formulación de espuma en cantidades de 0,5 a 10 pphp, de 0,6 a 9 pphp, de 0,7 a 8 pphp, de 0,8 a 7 pphp, de 0,9 a 6 pphp, de 1 a 5 pphp, o de 1,1 a 4 pphp. Entre los retardantes de la llama útiles se incluyen compuestos organofosforados halogenados y compuestos no halogenados. Un ejemplo no limitante de un retardante de la llama halogenado es fosfato de tricloropropilo (TCPP). Por ejemplo, el éster de fosfato de trietilo (TEP) y el DMMP son retardantes de la llama no halogenados. Dependiendo de la aplicación final de la espuma, los retardantes de la llama pueden estar presentes en la formulación de espuma en cantidades de 0 a 50 pphp, de 0 a 40 pphp, de 0 a 30 pphp, o de 0 a 20 pphp. En otro aspecto, el retardante de la llama está presente de 0 a 15 pphp, de 0 a 10 pphp, de 0 a 7 pphp, o de 0 a 5 pphp. Los extensores de cadena, tales como dioles (por ejemplo, etilenglicol, butanodiol), también se pueden utilizar en la presente invención.

## 55 Formulaciones y procesos de poliuretano y espumas de poliuretano

En un aspecto, la presente invención da a conocer una composición que comprende un producto de contacto de:

- (i), como mínimo, un poliisocianato; y  
 (ii) una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérico, en la que la composición de polioliol polimérico comprende un producto de reacción de:  
 60 (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

cada  $\text{R}^{\text{A}}$  es, independientemente, **metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo**;

cada  $\text{R}^{\text{B}}$  es, independientemente, un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;

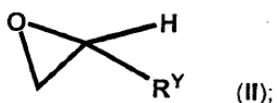
cada X es, independientemente,  $\text{R}^{\text{C}}\text{-NH}_2$ ;

$\text{R}^{\text{C}}$  es un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;

n es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y

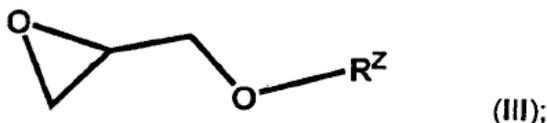
la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 250 a 1.500; y

(b) como mínimo, un compuesto de epóxido que tiene la fórmula:



o,

como mínimo, un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



o,

una combinación de los mismos;

en los que:

$\text{R}^{\text{Y}}$  es hidrógeno, fenilo, ciclohexilo, o un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  lineal o ramificado;

$\text{R}^{\text{Z}}$  es hidrógeno, fenilo, un fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  lineal o ramificado, o un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  lineal o ramificado.

En este aspecto, la composición puede comprender además, como mínimo, un catalizador de uretano, en el que dicho, como mínimo, un catalizador de uretano es, como mínimo, un catalizador de gelificación de uretano o, como mínimo, un catalizador de soplado de uretano, o una combinación de los mismos. Esta composición también puede comprender además, como mínimo, un aditivo, en la que dicho, como mínimo, un aditivo es, como mínimo, un agente de reticulación, como mínimo, un estabilizador de celda, como mínimo, un retardante de la llama, como mínimo, un extensor de cadena, como mínimo, una resina epoxi, como mínimo, una resina acrílica, como mínimo, un agente de carga, o, como mínimo, un pigmento, o cualquier combinación de los mismos. Además, se pueden utilizar polioles adicionales. Además de la composición de poliol polimérico, la formulación de poliol puede comprender además, como mínimo, un segundo poliol, en la que dicho, como mínimo, un segundo poliol es, como mínimo, un poliol de poliéter, como mínimo, un poliol de poliéster, o, como mínimo, un poliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos. En este aspecto de la presente invención, dicho, como mínimo, un poliisocianato puede comprender diisocianato de difenilmetano o diisocianato de tolueno, o una combinación de los mismos.

Según otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un procedimiento de fabricación de un poliuretano. Dicho procedimiento puede comprender poner en contacto, como mínimo, un poliisocianato con una formulación de poliol que comprende una composición de poliol polimérico, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición de catalizador bajo condiciones suficientes para producir el poliuretano. Las condiciones suficientes para producir el poliuretano serían fácilmente conocidas por un experto en la materia. La composición de poliol polimérico en la formulación de poliol comprende un producto de reacción de una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula (I) y, como mínimo, un compuesto de epóxido que tiene la fórmula (II), o, como mínimo, un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula (III), o una combinación de los mismos. Adicionalmente, la formulación de poliol puede comprender además, como mínimo, un segundo poliol, en la que dicho, como mínimo, un segundo poliol es, como mínimo, un poliol de poliéter, como mínimo, un poliol de poliéster, o, como mínimo, un poliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos.

Los catalizadores útiles en la presente invención pueden catalizar la reacción entre una función isocianato y un compuesto que contiene hidrógeno activo (por ejemplo, un alcohol, un poliol, una amina, agua) y especialmente la reacción de uretano (gelificación) de los grupos hidroxilo del poliol con isocianato para fabricar poliuretanos y la reacción de soplado del agua con isocianato para liberar dióxido de carbono para fabricar espuma de poliuretano. Las composiciones de catalizador pueden comprender, como mínimo, un catalizador de gelificación de uretano o,

como mínimo, un catalizador de soplado de uretano, o combinaciones de los mismos. Dichas composiciones están presentes en las formulaciones de gel o espuma de PUR en una cantidad catalíticamente eficaz. En las formulaciones de PUR y de espuma de PUR y los procedimientos para su preparación descritos en el presente documento, la composición de catalizador está presente a menudo en cantidades de 0,01 a 20 partes en peso por cien partes en peso de la formulación de polioliol (pphp). En otro aspecto, la composición de catalizador está presente en cantidades que varían de 0,05 a 15 pphp, de 0,1 a 10 pphp, de 0,15 a 5 pphp, de 0,2 a 4 pphp, o de 0,25 a 2 pphp.

En un aspecto adicional, se puede producir una espuma de poliuretano mediante el contacto, como mínimo, de un poliisocianato y una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérico, en presencia, como mínimo, de un agente de soplado y una cantidad catalíticamente eficaz de una composición de catalizador bajo condiciones suficientes para producir la espuma de poliuretano. Las condiciones suficientes para producir la espuma de poliuretano serían fácilmente conocidas por un experto en la materia. Por ejemplo, la activación del agente de soplado puede tener lugar a una temperatura de reacción específica, o el agente de soplado puede reaccionar con isocianato, por ejemplo, si el agente de soplado comprende una amina.

Adicionalmente, el contacto de dicho, como mínimo, un poliisocianato y la formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérico, en presencia, como mínimo, de un agente de soplado y una cantidad catalíticamente eficaz de una composición de catalizador, puede tener lugar en presencia de, como mínimo, un aditivo seleccionado entre, como mínimo, un agente de reticulación, como mínimo, un estabilizador de celda, como mínimo, un retardante de la llama, como mínimo, un extensor de cadena, como mínimo, una resina epoxi, como mínimo, una resina acrílica, como mínimo, un agente de carga, y, como mínimo, un pigmento, o cualquier combinación de los mismos.

Según los procedimientos de fabricación de espuma de poliuretano de la presente invención, las espumas de PUR se pueden producir con una densidad ajustada. Por ejemplo, las espumas de PUR se pueden producir con una densidad de 20 kg/m<sup>3</sup> a 250 kg/m<sup>3</sup>, de 24 kg/m<sup>3</sup> a 60 kg/m<sup>3</sup>, o de 35 kg/m<sup>3</sup> a 50 kg/m<sup>3</sup>. Se pueden producir artículos de fabricación que comprenden espuma de PUR preparada según cualquiera de los procedimientos dados a conocer en el presente documento.

Opcionalmente, aun en otro aspecto, el procedimiento de la presente invención puede producir espumas de PUR sin el olor indeseable a amina o sustancialmente sin dicho olor. En este aspecto, el procedimiento para la preparación de espuma de poliuretano tiene una estabilidad térmica de hasta 80°C, hasta 100°C, hasta 120°C, o hasta 150°C. Aun en un aspecto adicional, el procedimiento de la presente invención produce espuma de PUR que está sustancialmente libre de aminas volátiles y/o los olores de amina.

Según un aspecto del procedimiento de la presente invención, los componentes de la formulación de espuma de PUR se ponen en contacto sustancialmente de manera simultánea. Por ejemplo, se ponen en contacto entre sí, como mínimo, un poliisocianato, una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérico, como mínimo, un agente de soplado y una cantidad catalíticamente eficaz de una composición de catalizador. Dado el número de componentes implicados en las formulaciones de poliuretano, existen muchos órdenes diferentes de combinación de los componentes, y un experto en la materia entendería que la variación del orden de adición de los componentes se encuentra dentro del alcance de la presente invención. Además, para cada uno de los diferentes órdenes de combinación de los componentes mencionados anteriormente de la formulación de espuma, la formulación de polioliol de la presente invención puede comprender además, como mínimo, un segundo polioliol, en la que dicho, como mínimo, un segundo polioliol es, como mínimo, un polioliol de poliéter, como mínimo, un polioliol de poliéster, o, como mínimo, un polioliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos. Además, el procedimiento de producción de espumas de PUR puede comprender además la presencia, como mínimo, de un aditivo seleccionado entre, como mínimo, un agente de reticulación, como mínimo, un estabilizador de celda, como mínimo, un retardante de la llama, como mínimo, un extensor de cadena, como mínimo, una resina epoxi, como mínimo, una resina acrílica, como mínimo, un agente de carga, y, como mínimo, un pigmento, o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto de la presente invención, todos los componentes, incluyendo los componentes opcionales, se ponen en contacto sustancialmente de manera simultánea.

En otro aspecto de la presente invención, en primer lugar, se pone en contacto una premezcla de ingredientes distintos de dicho, como mínimo, un poliisocianato, seguido de la adición de dicho, como mínimo, un poliisocianato. Por ejemplo, inicialmente se ponen en contacto una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérico, como mínimo, un agente de soplado, y una composición de catalizador, para formar una premezcla. A continuación, la premezcla se pone en contacto con dicho, como mínimo, un poliisocianato para producir espumas de PUR según un procedimiento de la presente invención. En un aspecto adicional de la presente invención, se puede utilizar el mismo procedimiento, en el que la formulación de polioliol en la premezcla comprende además, como mínimo, un segundo polioliol. Del mismo modo, la premezcla puede comprender además, como mínimo, un aditivo seleccionado entre, como mínimo, un agente de reticulación, como mínimo, un estabilizador de celda, como mínimo, un retardante de la llama, como mínimo, un extensor de cadena, como mínimo, una resina epoxi, como mínimo, una resina acrílica, como mínimo, un agente de carga, y, como mínimo, un pigmento, o cualquier combinación de los mismos.

Sin embargo, otro aspecto da a conocer un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano. Este procedimiento comprende (pphp es partes en peso por cien partes en peso de la formulación de polioli):

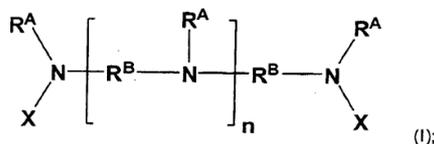
5 (a) formar una premezcla que comprende:

- (i) una formulación de polioli que comprende una composición de polioli polimérico;
- (ii) de 0,5 a 50 pphp de agente de soplado;
- (iii) de cero a 20 pphp de agua;
- (iv) de 0,05 a 10 pphp de agente de reticulación;
- (v) de 0,5 a 10 pphp de surfactante de silicio;
- (vi) de cero a 50 pphp de retardante de la llama;
- (vii) de cero a 20 pphp de un catalizador de gelificación o un catalizador de soplado, o una combinación de los mismos; y

10 (b) poner en contacto la premezcla, como mínimo, con un poliisocianato a un índice de isocianato de 40 a 800.

En este aspecto, la composición de polioli polimérico comprende un producto de reacción de:

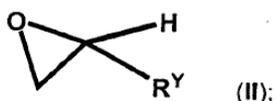
20 (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

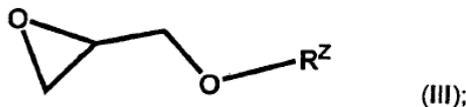
- cada  $\text{R}^{\text{A}}$  es, independientemente, un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  lineal o ramificado;
- cada  $\text{R}^{\text{B}}$  es, independientemente, un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;
- cada X es, independientemente, un átomo de hidrógeno o  $\text{R}^{\text{C}}\text{-NH}_2$ ;
- $\text{R}^{\text{C}}$  es un alcanodiilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$  lineal o ramificado;
- n es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y
- la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 250 a 1.500; y

30 (b) como mínimo, un compuesto de epóxido que tiene la fórmula:



o,

como mínimo, un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



o,

una combinación de los mismos;

en los que:

- $\text{R}^{\text{Y}}$  es hidrógeno, fenilo, ciclohexilo, o un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  lineal o ramificado;
- $\text{R}^{\text{Z}}$  es hidrógeno, fenilo, un fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  lineal o ramificado, o un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  lineal o ramificado.

Se pueden producir artículos de fabricación que comprenden espuma de PUR preparada según los procedimientos descritos en el presente documento.

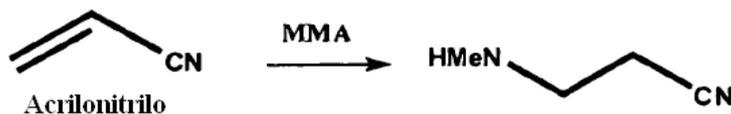
#### EJEMPLOS

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ninguna manera como limitaciones impuestas al alcance de la presente invención. Después de leer la descripción en el presente documento, diversos otros aspectos, realizaciones, modificaciones, y equivalentes de los mismos, pueden sugerirse por sí mismos a un experto en la materia sin apartarse del espíritu de la presente invención o del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**Ejemplo 1**

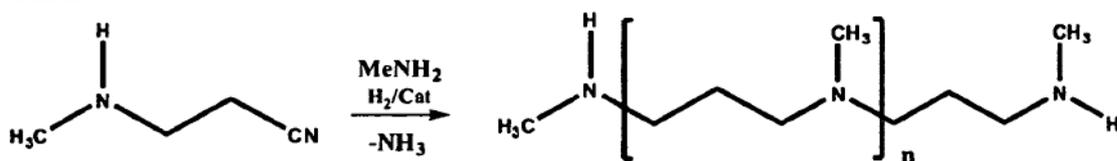
*Síntesis de una composición de amina polimérica utilizando acrilonitrilo y metilamina como reactivos iniciales.*

- 5 La primera etapa en la síntesis (Etapa A, descrita anteriormente) se ilustra mediante el siguiente esquema de reacción. La primera amina primaria es metilamina (MMA, MeNH<sub>2</sub>) y la cetona, aldehído o primer nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturados es acrilonitrilo.

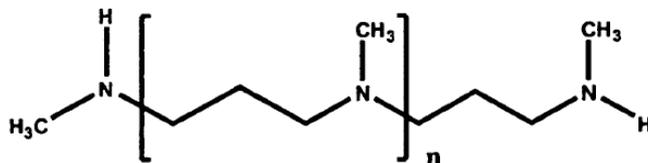


- 10 Se colocaron 329 g (6,2 moles) de acrilonitrilo y 10 g de agua en un reactor a presión de acero inoxidable de 1 litro para un proceso en discontinuo equipado con un agitador. El reactor se cerró herméticamente y posteriormente se purgó con nitrógeno para eliminar el aire del reactor. Mientras se agitaba el contenido del reactor, se añadieron 232 g (7,5 moles) de metilamina al reactor durante un período de tiempo de 4 horas. Durante la adición de la metilamina, la temperatura del reactor se mantuvo en el intervalo de 55-60°C. A continuación, este intervalo de temperatura se mantuvo durante 1,5 horas después de completar la adición de metilamina. El reactor se enfrió y se extrajo el producto intermedio, HMeN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CN.
- 15

La etapa B se ilustra mediante el siguiente esquema de reacción, en el que la metilamina es la segunda amina primaria:



- 20 Se colocaron 100 g de isopropanol y 5,6 g de un catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5% en un reactor a presión de acero inoxidable de 1 litro para un proceso en discontinuo equipado con un agitador y un tanque de lastre de hidrógeno de 1 litro. El catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está disponible comercialmente en Johnson-Mathey Corporation como polvo de grado estándar. De manera alternativa, se puede utilizar un catalizador de Pd/C al 5% en lugar del catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5%. El reactor se cerró herméticamente y posteriormente se purgó con nitrógeno e hidrógeno para eliminar el aire del reactor. Mientras se agitaba el contenido del reactor, se añadieron 100 g de metilamina anhidra en el reactor. A continuación, se presurizó el reactor con hidrógeno hasta 5,5 MPa (800 psi), y se calentó hasta 120°C. Durante un período de 5 horas, se añadieron 375 g del producto intermedio descrito anteriormente al reactor. Se mantuvieron las condiciones del reactor sustancialmente constantes durante 2 horas después de completar la adición del producto intermedio, en cuyo instante la velocidad de captación de hidrógeno del tanque de lastre disminuyó por debajo de 0,0034 MPa/min (aproximadamente 0,5 psi/min). El reactor se enfrió hasta temperatura ambiente y se despresurizó, y el producto de reacción se filtró para extraer el catalizador. A continuación, el disolvente se extrajo mediante evaporación rotatoria. El producto de reacción resultante fue un polímero de diamina secundaria, poli-(N-metilazetidina) terminada en metilamina. Se determinó que el Mn era de aproximadamente 194 utilizando la técnica de GC descrita en la publicación de patente de Estados Unidos No. 2008-0194776, publicada el 14 de agosto de 2008. La poli-(N-metilazetidina) terminada en metilamina tiene la siguiente estructura química:
- 35

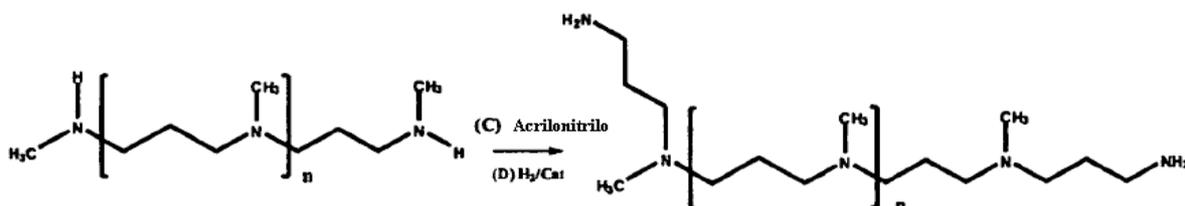


Se analizó el compuesto de poli-(N-metilazetidina) terminada en metilamina del ejemplo 1 utilizando GC y presentó la siguiente distribución de polímero en porcentaje de área, con "otros" subproductos de reacción representativos que no se separaron o identificaron utilizando GC, ni se utilizaron en la determinación de Mn:

40

n = 0	14%
n = 1	26%
n = 2	21%
n = 3	15%
n = 4	7%
n = 5	4%
Otros	13%

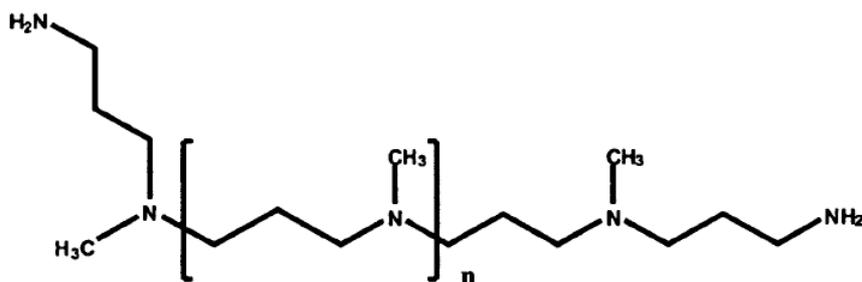
Las etapas C y D en la síntesis se ilustran mediante el siguiente esquema de reacción utilizando el polímero de diamina secundaria producido anteriormente como material de partida. En la etapa C reacciona el polímero de diamina secundaria con un segundo nitrilo  $\alpha,\beta$ -insaturado (acrilonitrilo) para formar compuestos bis-cianoetilados. La etapa D es una reacción de hidrogenación del producto bis-cianoetilado para formar una composición de amina polimérica.



En la etapa C, se colocaron 300 g del polímero de diamina secundaria producida en la etapa B y 7,5 g de agua en un reactor a presión de acero inoxidable de 1 litro para un proceso en discontinuo equipado con un agitador. El reactor se cerró herméticamente y posteriormente se purgó con nitrógeno e hidrógeno para eliminar el aire del reactor. Mientras se agitaba el contenido del reactor, se añadieron 68 g de acrilonitrilo al reactor durante un período de 4 horas. Durante la adición del acrilonitrilo, la temperatura del reactor se mantuvo en un intervalo de 55-60°C. A continuación, este intervalo de temperaturas se mantuvo durante 1,5 horas después de completar la adición de acrilonitrilo. El reactor se enfrió y se extrajo el producto bis-cianoetilado.

La etapa D es la reacción de hidrogenación mencionada anteriormente. Se colocaron 125 g de isopropanol y 5 g de un catalizador de cobalto Raney en un reactor a presión de acero inoxidable de 1 litro para un proceso en discontinuo equipado con un agitador y un tanque de lastre de hidrógeno de 1 litro. El catalizador de cobalto Raney está disponible comercialmente en Grace como un grado activado que contenía el 0,5-5% de cromo (activado), el 78-96% de cobalto, y el 0,5-5% de níquel. El reactor se cerró herméticamente y posteriormente se purgó con nitrógeno e hidrógeno para eliminar el aire del reactor. A continuación, el reactor se presurizó con hidrógeno hasta 5,5 MPa (800 psi), y se calentó hasta 120°C. Durante un período de 4 horas, se añadieron 330 g del producto bis-cianoetilado de la etapa C al reactor agitado. Se mantuvieron las condiciones del reactor sustancialmente constantes durante aproximadamente 2 horas después de completar la adición del producto bis-cianoetilado, en cuyo instante la velocidad de captación de hidrógeno del tanque de lastre disminuyó por debajo de 0,0034 MPa/min (aproximadamente 0,5 psi/min). El reactor se enfrió hasta temperatura ambiente y se despresurizó, y el producto de reacción se filtró para extraer el catalizador. A continuación, el disolvente se extrajo mediante evaporación rotatoria.

La composición de amina polimérica resultante comprendía compuestos de amina primaria que tienen la siguiente estructura:



Con la distribución de "n" mostrada anteriormente, la composición de amina polimérica del ejemplo 1 presentaba un Mn de aproximadamente 350. El AHEW fue de aproximadamente 90.

### Ejemplo de la invención 2

*Síntesis de un poliál de polioxipropileno-polioxietileno utilizando un catalizador de alcóxido y la composición de amina polimérica del ejemplo 1*

Se calentaron aproximadamente 350 g (1 mol) de la composición de amina polimérica del ejemplo 1 hasta aproximadamente 110°C bajo una atmósfera de nitrógeno en un reactor autoclave con agitación. Durante un período de 1 hora, se añadieron 232 g (4 moles) de óxido de propileno al reactor. Después de que reaccionaran los grupos de amina primaria en la composición de amina polimérica, se añadieron aproximadamente el 0,28% (en base al peso total del lote) de una solución acuosa de hidróxido al 45 por ciento en peso al reactor, y se formó el alcóxido resultante bajo vacío (a una presión de aproximadamente 1 mbar) a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 2 horas.

A continuación, se añadieron aproximadamente 696 g (12 moles) de óxido de propileno al reactor a 145°C durante el

transcurso de 3 horas a una temperatura sustancialmente constante. Después de completar la adición del óxido de propileno, la reacción se dejó continuar durante otra hora, es decir, un tiempo suficiente para que se completara la reacción. A continuación, la mezcla de reacción se desgasificó durante aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 105°C bajo presión de aproximadamente 1 mbar para eliminar cualquier resto de óxido de propileno. A continuación, se llenó el reactor autoclave con agitación con nitrógeno hasta una presión de aproximadamente 2,5 bar y se añadieron aproximadamente 352 g (8 moles) de óxido de etileno al reactor durante un período de tiempo de aproximadamente 2 horas, mientras se mantenía la temperatura del reactor a aproximadamente 145°C. Después de completar la adición del óxido de etileno, la reacción se dejó continuar durante otra hora, es decir, un tiempo suficiente para que se completara la reacción. A continuación, la mezcla de reacción se desgasificó durante aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 145°C bajo presión de aproximadamente 1 mbar para eliminar cualquier resto de óxido de etileno.

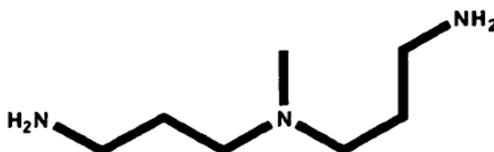
El producto de reacción se trató con Magnesol (silicato de magnesio) de grado cartucho a una tasa de utilización de siete veces la carga de la base en combinación con agua al doble de la carga de la base. Después de la eliminación de esta base, se extrajeron los sólidos mediante filtración a presión. Se eliminó el agua restante mediante destilación al vacío a aproximadamente 100°C y 1 mbar de presión durante un período de tiempo de aproximadamente 2 horas.

El producto de reacción resultante era una composición de polioliol polimérico de polioxipropileno-polioxi-etileno. Esta composición presentaba un Mw de 2.320; un valor de amina de 218 mg de KOH/g (valor de amina teórico, TAV = 219); una proporción de PO:EO, por TAV, de 16:8; un color de 7 en la escala de Gardner; y el 0,9% de agua residual (menos del 1% de agua residual). En las tablas siguientes, esta composición de polioliol polimérico del ejemplo de la invención 2 se designa como EX-2.

### Ejemplo comparativo 3

*Síntesis de un polioliol de polioxipropileno-polioxi-etileno utilizando un catalizador de alcóxido y N,N-bis-(aminopropil)-N-metil amina*

Se calentaron aproximadamente 145 g (1 mol) de N,N-bis-(aminopropil)-N-metil amina hasta aproximadamente 110°C bajo una atmósfera de nitrógeno en un reactor autoclave con agitación. La N,N-bis-(aminopropil)-N-metil amina tiene la siguiente estructura química:



Durante un período de 1 hora, se añadieron 232 g (4 moles) de óxido de propileno al reactor. Después de que reaccionaran los grupos de amina primaria en la N,N-bis-(aminopropil)-N-metil amina, se añadieron aproximadamente el 0,28% (en base al peso total del lote) de una solución acuosa de hidróxido al 45 por ciento en peso al reactor, y se formó el alcóxido resultante bajo vacío (a una presión de aproximadamente 1 mbar) a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 2 horas.

A continuación, se añadieron aproximadamente 696 g (12 moles) de óxido de propileno al reactor a 110°C durante el transcurso de 3 horas a una temperatura sustancialmente constante. Después de completar la adición del óxido de propileno, la reacción se dejó continuar durante otra hora, es decir, un tiempo suficiente para que se completara la reacción. A continuación, la mezcla de reacción se desgasificó durante aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 110°C bajo presión de aproximadamente 1 mbar para eliminar cualquier resto de óxido de propileno. A continuación, se llenó el reactor autoclave con agitación con nitrógeno hasta una presión de aproximadamente 2,5 bar y se añadieron aproximadamente 352 g (8 moles) de óxido de etileno al reactor durante un período de tiempo de aproximadamente 2 horas, mientras se mantenía la temperatura del reactor a aproximadamente 145°C. Después de completar la adición del óxido de etileno, la reacción se dejó continuar durante otra hora, es decir, un tiempo suficiente para que se completara la reacción. A continuación, la mezcla de reacción se desgasificó durante aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 145°C bajo presión de aproximadamente 1 mbar a efectos de eliminar cualquier resto de óxido de etileno.

El producto de reacción se trató con Magnesol (silicato de magnesio) de grado cartucho a una tasa de utilización de siete veces la carga de la base en combinación con agua al doble de la carga de la base. Después de la eliminación de esta base, se extrajeron los sólidos mediante filtración a presión. Se eliminó el agua restante mediante destilación al vacío a aproximadamente 100°C y 1 mbar de presión durante un período de tiempo de aproximadamente 2 horas.

El producto de reacción resultante era una composición de polioliol. Esta composición presentaba un Mw de 2100; un valor de amina de 112 mg de KOH/g (TAV = 218); una proporción de PO:EO, por TAV, de 16:9,7; un color de 4 en la escala de Gardner; y el 0,15% de agua residual (menos del 1% de agua residual). En las tablas siguientes, esta composición de polioliol del ejemplo comparativo 3 se designa como EX-3.

**Ejemplo de construcción 4**

*Síntesis de construcción de un polioli de polioxipropileno utilizando un catalizador de alcóxido*

5 El ejemplo de construcción 4 utiliza sustancialmente los procedimientos detallados en el ejemplo 2, con la excepción de que se omite la etapa de adición de óxido de etileno. La composición de polioli polimérico es un polioli de polioxipropileno.

10 A continuación, se pueden determinar el peso molecular, el valor de amina, la proporción de PO:EO, el color de Gardner, y el contenido de agua residual de la composición de polioli polimérico resultante mediante las técnicas utilizadas en el ejemplo 2. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 2, se espera que la composición de polioli polimérico tenga un Mw de aproximadamente 1300, y que contenga menos del 1 por ciento en peso de agua residual.

**Ejemplo de construcción 5**

*Síntesis de construcción de un polioli de polioxietileno utilizando un catalizador de alcóxido*

20 El ejemplo de construcción 5 utiliza sustancialmente los procedimientos detallados en el ejemplo 2, con la excepción de que se omite la etapa de adición de óxido de propileno después de la introducción de hidróxido de potasio. El reactor se desgasifica antes de la introducción del óxido de etileno. La composición de polioli polimérico es un polioli de polioxietileno.

25 A continuación, se pueden determinar el peso molecular, el valor de amina, la proporción de PO:EO, el color de Gardner, y el contenido de agua residual de la composición de polioli polimérico resultante mediante las técnicas utilizadas en el ejemplo 2. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 2, se espera que la composición de polioli polimérico tenga un Mw de aproximadamente 950, y que contenga menos del 1 por ciento en peso de agua residual.

**Ejemplo de construcción 6**

*Síntesis de construcción de un polioli utilizando una resina epoxi*

35 Se cargan aproximadamente 100 g (aproximadamente 0,28 moles) de la composición de amina polimérica del ejemplo 1 y aproximadamente 243 g (aproximadamente 0,75 moles de grupos epóxido) del grado epoxi de Dow D.E.R 732 a un recipiente de reacción a aproximadamente 60°C. El D.E.R 732 está disponible comercialmente en Dow Chemical Company y tiene un peso equivalente de epóxido de 305 a 355 y una viscosidad a 25°C de 55 a 100 cps. Esta reacción continúa durante aproximadamente 3 horas a una temperatura aproximadamente constante. Durante el transcurso de aproximadamente 4 horas, se añaden gota a gota aproximadamente 230 g (0,7 moles de grupos epóxido) de D.E.R. 732 a la mezcla de reacción, y la temperatura del reactor se mantiene en un intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 80°C. A continuación, la temperatura del reactor se mantiene a aproximadamente 60°C durante aproximadamente 10 horas.

45 El producto resultante es una composición de polioli polimérico. Se espera que esta composición tenga un valor de amina de aproximadamente 38 mg de KOH/g de muestra. A continuación, se pueden determinar el peso molecular, la proporción de PO:EO, el color de Gardner, y el contenido de agua residual de la composición de polioli polimérico resultante mediante las técnicas utilizadas en el ejemplo 2.

**Ejemplo de construcción 7**

*Síntesis de construcción de un polioli de polioxipropileno utilizando un catalizador de cianuro de metal doble*

50 Se calientan aproximadamente 150 g de la composición de amina polimérica del ejemplo 1 hasta aproximadamente 105°C bajo una atmósfera de nitrógeno en un reactor autoclave con agitación y se hacen reaccionar con aproximadamente 14 g de óxido de propileno. Después de que reaccionen los grupos de amina primaria en la composición de amina polimérica, se añade aproximadamente 1 g de catalizador de hexacianocobaltato de zinc al reactor. A continuación, se agita la mezcla de reacción y se calienta hasta 105°C, seguido de la extracción bajo vacío para eliminar el agua residual. A continuación, se añaden aproximadamente 25 g de óxido de propileno al reactor a una presión de aproximadamente 30 en Hg. La presión del reactor se controla hasta que se produce una caída de presión acelerada, lo que indica que el catalizador está activado. Una vez que esto ocurre, se añaden lentamente durante un período de aproximadamente tres horas aproximadamente 1.350 g de óxido de propileno mientras se mantiene la presión de reacción por debajo de aproximadamente 40 psig. Después de completar la adición de óxido de propileno, la mezcla de reacción se mantiene a aproximadamente 105°C hasta alcanzar una presión constante.

65 Las especies volátiles se eliminan bajo vacío, seguido de la filtración a aproximadamente 100°C a través de un

cartucho de filtro (habitualmente, de 0,45 a 1,2 micras) para eliminar el catalizador gastado. A continuación, se pueden determinar el peso molecular, el valor de amina, la proporción de PO:EO, el color de Gardner, y el contenido de agua residual de la composición de polioliol polimérico resultante mediante las técnicas utilizadas en el ejemplo 2.

5 **Ejemplos 8-12**

*Producción de espuma de poliuretano flexible utilizando las composiciones de polioliol autocatalítico de los ejemplos 2 y 3*

10 Las formulaciones para los ejemplos comparativos 8-11 y el ejemplo de la invención 12 se indican en la tabla 1. El polioliol autocatalítico utilizado en los ejemplos 9-11 fue EX-3. La composición de polioliol polimérico autocatalítico utilizado en el ejemplo 12 fue EX-2. Por lo tanto, los ejemplos 9-12 no utilizaron un catalizador de gelificación. El ejemplo comparativo 8 fue una muestra de control, ya que no contenía un polioliol autocatalítico.

15 **Tabla 1.** Formulaciones de espuma moldeada flexible de los ejemplos 8-12 en pphp.

Componente	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Polioliol	55	55	55	45	55
Polioliol polimérico	45	43	41	39	43
Polioliol autocatalítico	0	2 EX-3	4 EX-3	6 EX-3	2 EX-3
Agua	3	3	3	3	3
Surfactante	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Catalizador de gelificación	0,7	0	0	0	0
Catalizador de soplado	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
Agente de reticulación	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Índice de isocianato	100	100	100	100	100
Tiempo de formación de cadenas de gel	62	97	78	69	60

Notas sobre la tabla 1:

- El polioliol fue SPECFLEX® NC 630, Mw de aproximadamente 5500, disponible comercialmente en Dow Chemical Company.
- El polioliol polimérico fue un polioliol de poliéter injertado que contenía estireno y acrilonitrilo copolimerizados, SPECFLEX® NC 700, Mw de aproximadamente 4800, disponible comercialmente en Dow Chemical Company.
- El surfactante de silicona fue DABCO® DC6070, disponible comercialmente en Air Products and Chemicals, Inc.
- El catalizador de gelificación fue DABCO® NE1070, disponible comercialmente en Air Products and Chemicals, Inc.
- El catalizador de soplado fue DABCO® NE300, disponible comercialmente en Air Products and Chemicals, Inc.
- El agente de reticulación fue dietanolamina.

La espuma flexible se preparó mediante la combinación de un peso total de 300 g de los ingredientes de la tabla 1 que no eran el isocianato en un vaso de papel de 32 onzas (951 ml). A continuación, esta formulación de premezcla se mezcló durante 10 segundos a 6.000 rpm utilizando un agitador de varilla equipado con una paleta de agitación de 2 pulgadas (5,1 cm) de diámetro. A continuación, se añadió diisocianato de tolueno suficiente para conseguir el índice de isocianato deseado de 100, y se mezcló con intensidad la formulación durante otros 6 segundos a 6.000 rpm utilizando el mismo agitador. Se evaluó el rendimiento de la formación de espuma midiendo el tiempo de formación de cadenas de gel (en segundos) de las espumas de crecimiento libre de los ejemplos comparativos 8-11 y el ejemplo de la invención 12. El tiempo de formación de cadenas de gel ("string gel time") se midió manualmente con un palo de madera (por ejemplo, un depresor lingual o un palito de polo) y un cronómetro.

Tal como se muestra en el ejemplo comparativo 11 en la tabla 1, se necesitaron más de 6 pphp del polioliol autocatalítico EX-3, que contenía sólo un grupo de amina terciaria, para sustituir el catalizador de gelificación en el ejemplo comparativo 8 y proporcionar tiempos similares de formación de cadenas de gel. En cambio, el tiempo de formación de cadenas de gel para el ejemplo de la invención 12 fue de 60 segundos, menos que el del ejemplo comparativo 8, y se utilizaron sólo 2 pphp de la composición de polioliol polimérico autocatalítico. Estos resultados indican que el EX-2, que contiene múltiples grupos de amina terciaria, fue significativamente más eficaz que el EX-3, que contiene sólo un grupo de amina terciaria, en la sustitución del catalizador de gelificación en una formulación de espuma flexible.

**Ejemplos 13-15**

*Producción de espuma de poliuretano flexible de material esponjado en bloques utilizando las composiciones de polioliol autocatalítico de los ejemplos 2 y 3*

Las formulaciones para los ejemplos comparativos 13-14 y el ejemplo de la invención 15 se indican en la tabla 2. El polioliol autocatalítico utilizado en el ejemplo 14 fue EX-3. La composición de polioliol polimérico autocatalítico utilizado en el ejemplo 15 fue EX-2. Por lo tanto, los ejemplos 14-15 utilizaron un nivel reducido de catalizador de gelificación. El ejemplo comparativo 13 fue una muestra de control, ya que no contenía un polioliol autocatalítico.

**Tabla 2.** Formulaciones de espuma flexible de material esponjado en bloques de los ejemplos 13-15 en pphp.

Componente	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Polioliol	100	100	100
Polioliol autocatalítico	0	0,27 EX-3	0,18 EX-2
Agua	5,4	5,4	5,4
Surfactante	1,75	1,75	1,75
DABCO® 33LV	0,036	0	0
DABCO® T9	0,16	0,16	0,16
Catalizador de soplado	0,17	0,17	0,17
Cloruro de metileno	10	10	10
Índice de isocianato	100	100	100

Notas sobre la tabla 2:

- El polioliol fue un polioliol de poliéter, VORANOL V235-056, disponible comercialmente en Dow Chemical Company.
- El surfactante de silicona fue DABCO® DC 5943, disponible comercialmente en Air Products and Chemicals, Inc.
- Los catalizadores de gelificación fueron DABCO® 33LV (trietilendiamina al 33% en dipropilenglicol) y DABCO® T9 (octoato estannoso), ambos disponibles comercialmente en Air Products and Chemicals, Inc.
- El catalizador de soplado fue DABCO® BL11 (solución al 70% de bis(dimetilaminoetil) éter en dipropilenglicol), disponible comercialmente en Air Products and Chemicals, Inc.

La figura 1 es una representación de la altura de la espuma frente al tiempo para el ejemplo 13 y el ejemplo 15. Tal como se ilustra en la figura 1, la velocidad de crecimiento de la espuma cuando se utiliza la composición de polioliol polimérico autocatalítico EX-2, como en el ejemplo 15, fue casi idéntica a la de una formulación de espuma estándar, como en el ejemplo 13. El ejemplo 13 utiliza un catalizador de gelificación de amina, mientras que el ejemplo 15 no contenía catalizador de gelificación de amina.

El ejemplo 14 proporcionó un perfil de velocidad de crecimiento similar al del ejemplo 15. Sin embargo, tal como se demuestra en la tabla 2, se necesitó el 50% más de polioliol autocatalítico para el ejemplo 14 que para el ejemplo 15.

**Ejemplos 16-21**

*Producción de espuma de poliuretano rígida utilizando las composiciones de polioliol autocatalítico de los ejemplos 2 y 3*

Las formulaciones para los ejemplos comparativos 16 y 21 y los ejemplos de la invención 17-20 se indican en la tabla 3. El polioliol autocatalítico utilizado en el ejemplo 21 fue EX-3. La composición de polioliol polimérico autocatalítico utilizado en los ejemplos 17-20 fue EX-2. Por lo tanto, los ejemplos 17-21 no utilizaron un catalizador de gelificación. El ejemplo comparativo 16 fue una muestra de control, ya que no contenía un polioliol autocatalítico.

**Tabla 3.** Formulaciones de espuma rígida de los ejemplos 16-21 en pphp.

Componente	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21
Poliol	100	95,5	91	80	85	85
Poliol autocatalítico	0	4,5 EX-2	9 EX-2	20 EX-2	15 EX-2	15 EX-3
Catalizador de gelificación	1,6	0	0	0	0	0
Retardante de la llama	20	20	20	20	20	20
Agua	2	2	2	2	2	2
Surfactante	2	2	2	2	2	2
n-Pentano	11	11	11	11	11	11
Índice de isocianato	120	120	120	120	120	120
Tiempo de formación de cadenas de gel	98	259	167	78	100	288

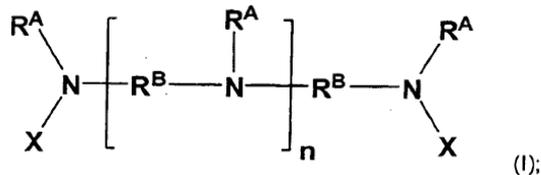
Notas sobre la Tabla 3:

- 5
- El poliol fue un poliol de poliéter, PLURACOL® SG360, disponible comercialmente en BASF.
  - El surfactante de silicona fue DABCO® DC 5598, disponible comercialmente en Air Products and Chemicals, Inc.
  - El catalizador de gelificación fue POLYCAT® 9, disponible comercialmente en Air Products and Chemicals, Inc.
  - El retardante de la llama fue TCPP.
- 10
- Tal como se muestra en el ejemplo 20 en la tabla 3, aproximadamente 15 pphp de la composición de poliol polimérico autocatalítico, EX-2, fueron capaces de sustituir el catalizador de gelificación en una formulación de espuma (véase el ejemplo 16) y obtener el mismo tiempo de formación de cadenas de gel de aproximadamente 100 segundos.
- 15
- El ejemplo comparativo 21 utilizó 15 pphp de poliol autocatalítico EX-3 y el tiempo de formación de cadenas de gel fue de 288 segundos. En cambio, el ejemplo 20 utilizó 15 pphp de composición de poliol polimérico autocatalítico EX-2 y el tiempo de formación de cadenas de gel fue de 100 segundos. Por lo tanto, los múltiples grupos de amina terciaria presentes en EX-2 dieron lugar a un poliol autocatalítico de gelificación mucho más eficaz que el de EX-3, que contenía sólo una amina terciaria.

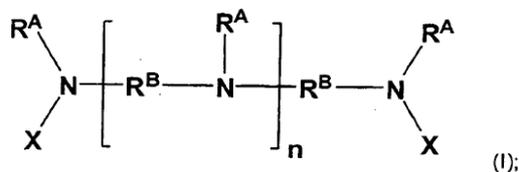
20

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliol polimérico que comprende un producto de reacción de:  
 (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:

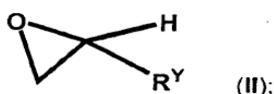


- 5 en la que:  
 cada R<sup>A</sup> es, independientemente, etilo, propilo, pentilo o hexilo;  
 cada R<sup>B</sup> es, independientemente, un alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;  
 cada X es, independientemente, un átomo de hidrógeno o R<sup>C</sup>-NH<sub>2</sub>;  
 10 R<sup>C</sup> es un alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;  
 n es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y  
 la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 250 a 1.500;  
 o  
 15 una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:

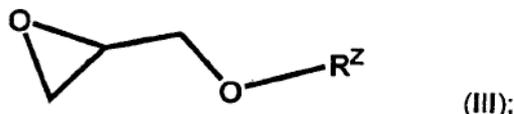


- en la que:  
 cada R<sup>A</sup> es, independientemente, metilo, etilo, propilo, pentilo o hexilo;  
 20 cada R<sup>B</sup> es, independientemente, un alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;  
 cada X es R<sup>C</sup>-NH<sub>2</sub>;  
 R<sup>C</sup> es un alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado;  
 n es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y  
 la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 250 a 1.500;

- y  
 (b) como mínimo, un compuesto de epóxido que tiene la fórmula:



- o, como mínimo, un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



- o,  
 una combinación de los mismos;  
 en los que:  
 35 R<sup>Y</sup> es hidrógeno, fenilo, ciclohexilo, o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado;  
 R<sup>Z</sup> es hidrógeno, fenilo, un fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado.

2. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que R<sup>Y</sup> es hidrógeno o metilo.  
 40 3. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que R<sup>Z</sup> es metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, fenilo o fenilo sustituido con butilo.  
 45 4. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliol polimérico tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 400 a 20.000.

5. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polioli polimérico tiene un peso equivalente de hidroxilo (EW) de 100 a 10.000.

5 6. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que  $R^B$  es un alcanodiilo  $C_3$  lineal.

7. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que X es  $R^C-NH_2$  y  $R^C$  es un alcanodiilo  $C_3$  lineal.

10 8. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que  $R^Y$  es H o metilo.

9. Formulación de polioli que comprende un producto de contacto de:

15 (i) la composición de polioli polimérico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y  
 (ii) como mínimo, un segundo polioli, en el que dicho, como mínimo, un segundo polioli es, como mínimo, un polioli de poliéter, como mínimo, un polioli de poliéster, o, como mínimo, un polioli polimérico, o cualquier combinación de los mismos.

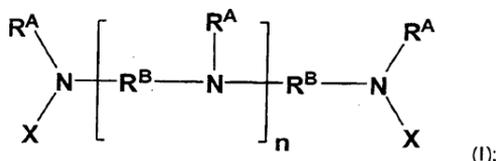
20 10. Procedimiento de fabricación de un poliuretano que comprende poner en contacto, como mínimo, un poliisocianato con la formulación de polioli, según la reivindicación 9, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición de catalizador bajo condiciones suficientes para producir el poliuretano.

25 11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que el contacto de dicho, como mínimo, un poliisocianato y la formulación de polioli tiene lugar en presencia, como mínimo, de un agente de soplado bajo condiciones suficientes para producir una espuma de poliuretano.

12. Composición que comprende un producto de contacto de:

30 (i) como mínimo, un poliisocianato; y  
 (ii) una formulación de polioli que comprende una composición de polioli polimérico, en la que la composición de polioli polimérico comprende un producto de reacción de:

(a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



35 en la que:

cada  $R^A$  es, independientemente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo;

cada  $R^B$  es, independientemente, un alcanodiilo  $C_3-C_6$  lineal o ramificado;

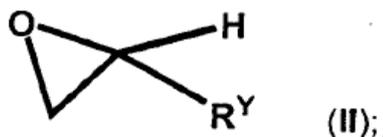
cada X es, independientemente,  $R^C-NH_2$ ;

$R^C$  es un alcanodiilo  $C_3-C_6$  lineal o ramificado;

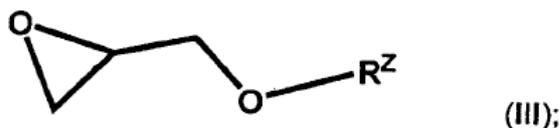
40 n es un número entero en un intervalo de 0 a 10; y

1.500; y la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 250 a

(b) como mínimo, un compuesto de epóxido que tiene la fórmula:



45 o, como mínimo, un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



o,  
 una combinación de los mismos;  
 en los que:

50

R<sup>Y</sup> es hidrógeno, fenilo, ciclohexilo, o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado;  
R<sup>Z</sup> es hidrógeno, fenilo, un fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado.

5 13. Composición, según la reivindicación 12, en la que dicho, como mínimo, un poliisocianato comprende diisocianato de difenilmetano o diisocianato de tolueno, o una combinación de los mismos.

14. Artículo de fabricación que comprende la espuma de poliuretano preparada mediante el procedimiento, según la reivindicación 11.

10

FIG. 1

