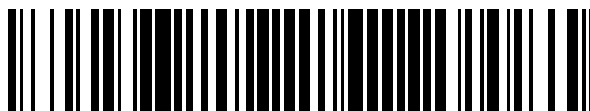


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 297**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/08</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/20</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/22</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/24</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2014 PCT/US2014/055263**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15038826**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2014 E 14767276 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 3024866**

54 Título: **Procedimiento y producto de fabricación de polialcohol de poliadición de poliisocianato**

30 Prioridad:

**13.09.2013 US 201361877290 P**  
**17.03.2014 US 201461954259 P**  
**17.03.2014 US 201461954137 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COOKSON, PAUL;**  
**CASATI, FRANCOIS;**  
**BORELLA, RICCO;**  
**HOEHENER, DANIEL y**  
**AMICI-KROUTILOVA, IRENA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 623 297 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento y producto de fabricación de polialcohol de poliadición de poliisocianato

Esta invención se refiere a un método para preparar dispersiones de partículas de poliadición de poliisocianato en un polialcohol útiles para la producción de espuma de poliuretano flexible.

5 Se usan ampliamente varios tipos de "polialcoholes poliméricos" como materias primas para fabricar espuma de poliuretano flexible y otros productos de poliuretano. Tienen una fase continua hecha de uno o más compuestos que tienen múltiples grupos hidroxilo (es decir, un "polialcohol base") en el que se dispersa otro polímero en la forma de pequeñas partículas. Cuando el polialcohol polimérico se usa para hacer una espuma de poliuretano, las partículas de polímero dispersas ayudan a formar celdas abiertas y a incrementar la capacidad de soportar carga de la espuma.

10 Se producen industrialmente varios tipos diferentes de polialcoholes poliméricos. Un tipo es conocido como un polialcohol de "poliadición de poliisocianato" o polialcohol de "PIPA" preparado por la reacción de un polialcohol de bajo peso equivalente con un poliisocianato en presencia de un polialcohol base. La fase polimérica dispersa es un polímero de poliuretano o poliuretano-urea.

15 Un importante atributo de todos los productos de polialcohol polimérico es la estabilidad con el tiempo de la dispersión. La fase polimérica dispersa tiene una fuerte tendencia a separarse de la fase líquido. Por lo tanto, se necesita algún medio de estabilización.

20 Se usan muy comúnmente métodos de injerto para estabilizar la dispersión. El injerto une las partículas de fase dispersa a moléculas de polialcohol base, lo que ayuda a mantener las partículas en suspensión. Los polialcoholes de PIPA se forman haciendo reaccionar un polialcohol de bajo peso equivalente con un poliisocianato. Esta reacción que forma la fase dispersa se realiza in situ, mientras que los reactantes están dispersos o disueltos en el polialcohol base. Debido a que el polialcohol base tiene grupos hidroxilo que son reactivos con grupos isocianato, el polialcohol base hasta cierto punto puede competir con el polialcohol de bajo peso equivalente por la reacción con los grupos isocianato. La reacción entre el polialcohol base y el poliisocianato puede dar como resultado alguna reticulación.

25 Es importante, sin embargo, que predomine la reacción entre el polialcohol de bajo peso equivalente y el poliisocianato. Si no, la reacción de polialcohol base y poliisocianato forma un producto muy viscoso que contiene poca o ninguna fase polimérica dispersa. Para producir un producto útil, por lo tanto, la reacción que forma la fase dispersa debe estar cuidadosamente equilibrada con la reacción de injerto. Esto se consigue principalmente por medio de la selección del polialcohol base y el polialcohol de bajo peso equivalente. El polialcohol de bajo peso equivalente necesita ser más altamente reactivo con grupos isocianato que el polialcohol base.

30 Por otra parte, si el polialcohol base reacciona demasiado lentamente, se producirá un injerto insuficiente y las partículas de polímero de PIPA no serán estables en el polialcohol base. Este es el caso cuando el polialcohol base contiene principalmente grupos hidroxilo secundario. Los grupos hidroxilo secundario reaccionan demasiado lentamente con grupos isocianato en procedimientos de fabricación de PIPA para producir el injerto necesario.

35 Por esta razón, los polialcoholes de PIPA comerciales actuales se preparan usando un polialcohol base terminado principalmente con grupos hidroxilo primario.

40 Esta es una limitación muy significativa en los tipos de productos de polialcohol de PIPA que se pueden producir, y en las aplicaciones en las que se pueden usar esos polialcoholes de PIPA. El procedimiento de fabricación de poliuretano comercialmente más importante es, con mucho, el bloque de espuma flexible convencional. Las espumas de poliuretano convencionales se basan en el uso de polialcoholes que contienen principalmente grupos hidroxilo secundario. La más lenta reactividad de estos grupos hidroxilo secundario (en comparación con los hidroxilos primarios) encaja bien con el perfil de reactividad necesaria en la producción de bloques de espuma flexible de alto volumen. Los polialcoholes que tienen principalmente grupos hidroxilo primario son muy raramente usados en esta aplicación, porque estos polialcoholes son demasiado reactivos y porque su rendimiento es extremadamente sensible a los niveles de catalizador de estaño en la formulación. Muchas líneas de fabricación de bloques de espuma comerciales no son capaces de mantener niveles de catalizador de estaño dentro de las muy estrechas ventanas requeridas cuando se usan poliéteres terminados en hidroxilo primario.

45 La dificultad en la producción de polialcoholes de PIPA estables usando principalmente un polialcohol base terminado en hidroxilo secundario efectivamente excluye los polialcoholes de PIPA de este mercado muy amplio. Por consiguiente, los polialcoholes de PIPA comerciales actuales se usan principalmente para fabricar espuma de alta resiliencia, que se fabrica en un procedimiento que puede tolerar la mayor reactividad de los polialcoholes de PIPA.

50 Otro problema con la preparación de dispersiones de PIPA que usan polialcoholes diseñados para bloques de espuma convencional es que los pesos moleculares de los polialcoholes tienden a ser inferiores a los usados en otras aplicaciones de espuma. Las viscosidades de los polialcoholes son correspondientemente más bajas. Mientras que la baja viscosidad es un atributo deseable de la dispersión por razones de procesamiento, a menudo es más

5 difícil formar dispersiones estables si la viscosidad del polialcohol es muy baja. Los polialcoholes diseñados para formulaciones de bloques convencionales tienden a ser trialcoholes nominales que tienen pesos moleculares de 2.000 a 4.000, y debido a sus bajas viscosidades son menos propensos a estabilizar físicamente las partículas en suspensión que los polialcoholes de peso molecular más elevado comúnmente usados en la fabricación espuma moldeada o de bloques de espuma de alta elasticidad. Esto complica adicionalmente la estabilización de las partículas de PIPA, además de la presencia de hidroxilos secundarios.

Se han hecho ciertos intentos de preparar polialcoholes de PIPA estables usando un polialcohol base terminado en hidroxilo principalmente secundario, pero ninguno ha dado como resultado un enfoque comercialmente viable

10 El documento US 4.305.857 describe un procedimiento para preparar un polialcohol de PIPA, en el que se añaden grandes cantidades de agua a la formulación. Se pueden usar sustancias emulsionantes junto con el agua para controlar la distribución del tamaño de partícula y la viscosidad final de la dispersión (véase columna 10, líneas 63 a 65, y columna 12, líneas 18 a 21). La necesidad de usar grandes cantidades de agua causa varios problemas significativos. Gran parte del exceso de agua se debe retirar del producto, lo que conduce a incrementos muy significativos en los costes de energía y equipo. Es difícil retirar el agua hasta niveles muy bajos, lo que presenta un problema muy importante con la calidad del producto y la consistencia de un lote respecto a otro. Las sustancias emulsionantes descritas en el documento US 4.305.857 se basan principalmente en poli(óxido de etileno), que es muy hidrófilo. La presencia de estos emulsionantes en el polialcohol de PIPA puede hacer que una espuma fabricada a partir del polialcohol de PIPA sea inaceptablemente hidrófila, lo que puede conducir a problemas con las propiedades de la espuma.

20 También se han ensayado polialcoholes de PIPA previamente formados (véase, por ejemplo, los documentos WO 94/20558 y WO 2012/154820), así como compuestos de silicona u otros tipos de tensioactivos como estabilizantes para polialcoholes de PIPA. Sin embargo, los productos de polialcohol de PIPA descritos en estas patentes se basan en el uso de un polialcohol vehículo que contiene un alto nivel de hidroxilos primarios altamente reactivos. No se ha encontrado que estos enfoques sean eficaces cuando el polialcohol base está terminado principalmente en grupos hidroxilo secundario.

30 En el documento US 4.518.778, el problema de la inestabilidad se aborda haciendo las partículas de PIPA de un aducto de óxido de alquileno de una alcanolamina, en lugar de la alcanolamina misma. Como muestran los ejemplos en el documento US 4.518.778 los polialcoholes de PIPA preparados en un polialcohol base terminado en hidroxilo secundario no son estables cuando se usa trietanolamina como material de partida. Este enfoque requiere materiales de partida especiales y, por lo tanto, aumenta el coste. Además, no ha dado lugar a un procedimiento comercialmente factible, por lo menos en relación con un polialcohol base terminado principalmente en grupos hidroxilo secundario. El documento US 4.374.209 incluye ejemplos basados en polialcohol vehículo basado en hidroxilo secundario y dietanolamina, no se indica la viscosidad del producto final y la distribución del tamaño de partícula. El documento EP 776.922 incluye un ejemplo de una dispersión en la que el polialcohol base contiene principalmente grupos hidroxilo secundario y se usa trietanolamina como reactante para fabricar las partículas de poliuretano, pero no proporciona información del tamaño de partícula o estabilidad de la dispersión. Estos enfoques no han conducido a la producción comercial exitosa de un polialcohol de PIPA en el que el polialcohol base tiene principalmente grupos hidroxilo secundario. El documento WO 2014/037558 también incluye un ejemplo de una dispersión de PIPA en la que el polialcohol base contiene 90% de grupos hidroxilo secundario, pero como en el documento EP 776.922 no proporciona información del tamaño de partícula o estabilidad de la dispersión.

45 El documento US 5.068.280 describe un procedimiento en el que se prepara una dispersión de semillas de PIPA en un polialcohol base que tiene principalmente grupos hidroxilo primario, y la dispersión de semillas de PIPA se usa a continuación para preparar una segunda dispersión de PIPA. El polialcohol base en la segunda dispersión de PIPA está terminado principalmente en grupos hidroxilo secundario. Este procedimiento requiere el precalentamiento de los componentes, la adición lenta del poliisocianato y un prolongado tiempo de reacción, para producir una dispersión que tiene un tamaño de partícula bimodal. El procedimiento también introduce una cantidad significativa de grupos hidroxilo primario en el producto final, lo cual puede afectar a su reactividad de maneras que hacen que el producto sea menos apropiado para la fabricación de bloques de espuma convencional.

50 Lo que se desea es un procedimiento barato y reproducible mediante el cual se puede preparar un polialcohol de PIPA estable en un polialcohol base que tiene predominantemente grupos hidroxilo secundario.

Esta invención es un procedimiento para preparar una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un polialcohol base, que comprende

55 a) combinar (1) de 1 a 50 partes en peso de un poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato de hasta 300 y (2) 100 partes en peso de uno o más de polieterpolialcoholes base líquidos, teniendo los polieterpolialcoholes base un peso medio equivalente de hidroxilo de por lo menos 200, una funcionalidad hidroxilo nominal de por lo menos 2,5, en el que por lo menos el 75% de los grupos hidroxilo del polialcohol base son grupos hidroxilo secundario, y hacer reaccionar el poliisocianato con el polieterpolialcohol mientras se mezcla para producir una mezcla que contiene polialcohol base sin reaccionar, compuesto de poliisocianato sin reaccionar y uno o más aductos que contienen grupo isocianato del polialcohol base con el poliisocianato;

b) a continuación dispersar (3) un polialcohol de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hasta 80 y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula y opcionalmente poliisocianato adicional en la mezcla formada en la etapa a), con tal de que se proporcione suficiente polialcohol de bajo peso equivalente para consumir los grupos isocianato proporcionados por la mezcla formada en la etapa a) y poliisocianato adicional, si lo hay, y hacer reaccionar el polialcohol de bajo peso equivalente con los grupos isocianato para formar partículas de poliadición de poliisocianato dispersas en el polieterpolialcohol base.

Este procedimiento es contrario a la práctica habitual para producir dispersiones de PIPA, en la que el polialcohol de bajo peso equivalente se dispersa primero en el polialcohol base, seguido de la adición del poliisocianato y la realización de la reacción. Sorprendentemente, este procedimiento produce un polialcohol de PIPA altamente estable en un procedimiento simple y económico. Las partículas de poliadición de poliisocianato dispersas tienden a tener tamaños de partícula deseablemente pequeños. La dispersión tiende a ser altamente estable y, en muchos casos, resiste la sedimentación y la aglomeración de partículas incluso durante períodos de varios meses. A diferencia de otros productos de polialcohol de PIPA disponibles comercialmente, el producto de este procedimiento, en virtud de tener principalmente grupos hidroxilo secundario, es apropiado para su uso en procedimientos principales de formación de poliuretano, tales como la producción de bloques de espuma flexible convencional.

Una ventaja de la invención es que la viscosidad del producto final se puede ajustar a las necesidades específicas de producción de espuma simplemente cambiando el punto hasta el que el poliisocianato y el polialcohol base se hacen reaccionar juntos en la etapa (a). La viscosidad del producto aumenta a medida que más poliisocianato reacciona con el polialcohol base. La cantidad de reacción que ocurre durante la etapa (a) se puede controlar por medio de la manipulación de varias variables, tales como, por ejemplo, el intervalo de tiempo en que el polialcohol base y el poliisocianato se hacen pre-reaccionar, la temperatura de pre-reacción y la cantidad y/o tipo de catalizador.

Otra ventaja de la invención es que pocas, si las hay, especies monofuncionales o no reactivas se introducen en la mezcla de polialcohol base formada durante la etapa (a) del procedimiento. Por lo tanto, la funcionalidad (número medio de grupos hidroxilo por molécula) de la fase continua de polialcohol permanece alta, y se fabrican fácilmente poliuretanos de buena calidad a partir del producto de esta invención.

Otra ventaja más de esta invención es que el procedimiento no requiere ningún estabilizante especialmente preparado formado previamente (aunque tal estabilizante adicional se puede incluir si se desea). Bastante importante, el procedimiento no requiere la presencia de agua, que se puede omitir por completo o puede estar presente sólo en pequeñas cantidades.

El(los) polieterpolialcohol(es) base usado(s) como material de partida en esta invención tiene(n) una funcionalidad nominal de por lo menos 2,5. Por funcionalidad "nominal", se entiende el número medio de hidrógenos oxialquilables por molécula del iniciador(es) usado(s) en la preparación del polialcohol base. La funcionalidad nominal preferentemente es por lo menos 2,8 y más preferentemente por lo menos 3,0. Puede ser tan alta como 6,0, pero más preferentemente no es más de 4,0.

Por lo menos el 75% de los grupos hidroxilo del polialcohol base son hidroxilos secundarios. Los grupos hidroxilo del polialcohol base pueden ser por lo menos 85%, por lo menos 92%, por lo menos 95% o por lo menos 98% de hidroxilos secundarios. Por el contrario, no más del 25%, no más del 15%, no más del 8%, no más del 5% o no más del 2% de los grupos hidroxilo del polialcohol base pueden ser hidroxilos primarios.

El polialcohol base es preferentemente un homopolímero o copolímero de óxido de propileno. Los homopolímeros de óxido de propileno típicamente contienen cantidades muy pequeñas, si las hay, de grupos hidroxilo primario, siendo típicas cantidades de grupos hidroxilo primario de 0 a 10% del número total de grupos hidroxilo. La selección de catalizador puede afectar al número de grupos hidroxilo primario presentes. Por ejemplo, típicamente menos del 2% de los grupos hidroxilo de homopolímeros de óxido de propileno preparados con catalizadores de metal alcalino son grupos hidroxilo primario, mientras que hasta el 8% de los grupos hidroxilo de homopolímeros de óxido de propileno preparados usando complejos de catalizador de cianuro metálico doble pueden ser grupos hidroxilo primario.

Los copolímeros útiles de óxido de propileno incluyen copolímeros al azar de óxido de propileno y óxido de etileno, con tal de que el copolímero contenga una proporción baja de grupos hidroxilo primario como se ha descrito anteriormente. Estos se preparan por polimerización de una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno. La mezcla contiene preferentemente por lo menos 80% en peso de óxido de propileno y no más de 20% de óxido de etileno. Una mezcla más preferida contiene de 85 a 99,5% en peso de óxido de propileno y de 0,5 a 15% en peso de óxido de etileno.

Otro copolímero útil de óxido de propileno es un copolímero de bloques que contiene uno o más bloques internos de óxido de etileno polimerizado y bloques terminales de óxido de propileno polimerizado, una vez más con tal de que el copolímero contenga una proporción de grupos hidroxilo primario como se describe anteriormente. El bloque o bloques de óxido de etileno pueden constituir en conjunto de 0,5 a 30% del peso del copolímero, aunque un peso preferido del bloque o bloques es de 0,5 a 20%, especialmente de 0,5 a 15% del peso total del copolímero .

El polialcohol base se puede preparar polimerizando el óxido u óxidos en presencia de un compuesto iniciador o

mezcla de compuestos iniciadores y un catalizador de alcoxilación tal como un hidróxido de metal alcalino como hidróxido de potasio o un complejo catalizador de cianuro de metal doble tal como un complejo catalizador de hexacianocobaltato de zinc. Si se usa un solo compuesto iniciador, dicho compuesto contiene preferentemente por lo menos tres átomos de hidrógeno oxialquilable. Los grupos hidroxilo, grupos amina primaria, grupos amina secundaria y grupos tiol son ejemplos de grupos que contienen átomos de hidrógeno oxialquilable. Los grupos amina primaria contienen dos hidrógenos oxialquillables. En algunas realizaciones, el polialcohol base contiene grupos hidroxilo pero no grupos amina primaria, secundaria o terciaria. Los ejemplos de compuestos que se pueden usar por sí mismos como compuestos iniciadores son glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, eritritol, sacarosa, sorbitol, manitol, dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, etilendiamina, toluendiamina, 1,2-propanodiamina. Se pueden usar mezclas de dos o más de los iniciadores anteriores.

Los iniciadores difuncionales que tienen sólo dos grupos oxialquillables se pueden usar en una mezcla con uno o más de los iniciadores anteriores, con tal de que la mezcla tenga un promedio de por lo menos 2,5 grupos hidroxilo por molécula. Los ejemplos de tales iniciadores difuncionales incluyen agua, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, ciclohexanodimetanol, metilamina, etilamina.

El polialcohol base también puede ser una mezcla de polieterpolialcoholes, cada uno hecho por separado usando un iniciador diferente, y teniendo cada uno un peso equivalente de hidroxilo como se describe a continuación, que se mezclan a continuación para formar una mezcla que tiene una funcionalidad media como se describe anteriormente.

El peso equivalente de hidroxilo del polialcohol base es por lo menos 200, y puede ser tan alto como 6.000. Un peso equivalente de hidroxilo preferido es de 360 a 3.000, especialmente de 500 a 2.000 o de 900 a 1.350. Si el polialcohol base es una mezcla de dos o más polieterpolialcoholes preparados separadamente, cada uno de los polialcoholes preparados separadamente debería tener pesos equivalentes de hidroxilo dentro de estos intervalos.

Un polialcohol base especialmente preferido es un homopolímero nominalmente trifuncional de poli(óxido de propileno) o copolímero al azar nominalmente trifuncional de 80 a 99,5% en peso de óxido de propileno y de 0,5 a 20% en peso de óxido de etileno, que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000, especialmente de 900 a 1.350, en el que de 92 a 100%, más preferentemente de 98 a 100% de los grupos hidroxilo, son grupos hidroxilo secundario, o una mezcla de dos o más de tales polialcoholes.

En la etapa (a) del procedimiento de esta invención, el polialcohol base se hace reaccionar parcialmente con uno o más poliisocianatos que tienen un peso equivalente de isocianato de hasta 300. El peso equivalente de isocianato es preferentemente de hasta 225, y más preferentemente hasta 175. El peso equivalente de isocianato es preferentemente por lo menos 50, más preferentemente por lo menos 70. Los isocianatos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos son todos apropiados, aunque se prefieren generalmente poliisocianatos aromáticos en base al coste, disponibilidad y buena reactividad.

Los ejemplos de poliisocianatos incluyen diisocianato de m-fenileno, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, hexametilen-1,6-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotolueno-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluyendo isómeros cis- y/o trans), metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato hidrogenado, difenilmetano-2,4'-diisocianato hidrogenado, diisocianato de 4,4'-bifenileno, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4-4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4',4'-trifenilmetano-triisocianato, un polimetileno-polifenilisocianato (PMDI), tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Preferentemente, el poliisocianato es difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, PMDI, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato o sus mezclas. El difenilmetano-4,4'-diisocianato, el difenilmetano-2,4'-diisocianato y sus mezclas se denominan genéricamente MDI, y todos se pueden usar. El tolueno-2,4-diisocianato, el tolueno-2,6-diisocianato y sus mezclas se denominan genéricamente TDI, y todos se pueden usar.

La cantidad de poliisocianato es de 1 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de polialcohol base. Dentro de este amplio intervalo, la cantidad de poliisocianato se selecciona de tal manera que, después de la reacción con el polialcohol de bajo peso equivalente en la etapa (b), se obtiene el nivel de sólidos deseado. Las cantidades de poliisocianato en el extremo superior de este intervalo producen productos de sólidos más altos (suponiendo que se proporciona suficiente cantidad de polialcohol de bajo peso equivalente en la etapa (b)). Un exceso de grupos isocianato está generalmente presente durante la etapa (a).

Una cantidad preferida de poliisocianato es por lo menos 2 partes, más preferentemente por lo menos 3 partes, por 100 partes en peso de polialcohol base. Una cantidad superior preferida es de hasta 20 partes, y una cantidad aún más preferida es de hasta 15 partes en peso por 100 partes en peso del polialcohol base. En algunas realizaciones específicas, de 3 a 10 o de 3 a 7 partes en peso de poliisocianato se combinan con 100 partes en peso de polialcohol base. La cantidad de poliisocianato en cualquier caso se selecciona junto con la cantidad de polialcohol de bajo peso equivalente para producir un nivel de sólidos deseado en el producto.

El polialcohol base y el poliisocianato reaccionan en la etapa (a) del procedimiento para formar una mezcla que

incluye polialcohol base sin reaccionar, compuesto de poliisocianato sin reaccionar y uno o más aductos que contienen isocianato (productos de reacción) del polialcohol base con el poliisocianato.

5 La extensión de la reacción se controla de tal modo que ni el polialcohol base ni el poliisocianato se consumen completamente, de modo que el polialcohol base sin reaccionar y el poliisocianato sin reaccionar permanecen en la mezcla obtenida de la etapa (a) del procedimiento. Se prefiere generalmente continuar la reacción hasta que se consumen de 0,1 a 30% de los grupos isocianato del poliisocianato. Se prefiere más continuar la reacción hasta que se consumen de 0,1 a 25% o de 0,1 a 15% de los grupos isocianato.

10 La extensión hasta la que avanza la reacción depende en general de factores tales como (1) el polialcohol base y el poliisocianato usados en particular, (2) la temperatura a la que tiene lugar la reacción, (3) el intervalo de tiempo que se permite que reaccionen los materiales de partida y (4) la presencia o ausencia de un catalizador y, si hay un catalizador, la selección del tipo y cantidad del mismo. Se apreciará que estos factores no son independientes entre sí.

15 La reacción de polialcohol base y poliisocianato se puede realizar a una temperatura, por ejemplo, de 10 a 80°C. Puede ser deseable una temperatura elevada para reducir el tiempo de reacción, pero esto a menudo no es necesario y puede ser más difícil de controlar el alcance de la reacción si la temperatura es demasiado alta. Típicamente, se mezclan el polialcohol base, el poliisocianato y el catalizador mientras que los componentes están a una temperatura de 10 a 80°C, preferentemente de 15 a 70°C y más preferentemente de 20 a 60°C. A continuación se deja reaccionar la mezcla. Esto se puede hacer sin más calor aplicado si se desea. La reacción del polialcohol base y poliisocianato es exotérmica y puede dar lugar a un pequeño aumento de temperatura incluso si no se aplica calor. Se puede aplicar enfriamiento para controlar el incremento de temperatura debido a la exotermia, si se desea.

20 El tiempo de reacción necesario para la pre-reacción de polialcohol base y poliisocianato es típicamente bastante corto. El tiempo de reacción puede ser de por lo menos 5 segundos, por lo menos 30 segundos, por lo menos 60 segundos, o por lo menos 90 segundos. El tiempo de reacción puede en algunos casos ser tanto como 15 o 20 minutos, aunque más típicamente la reacción se completa hasta el alcance necesario en 5 minutos de menos y a menudo en tres minutos o menos.

25 Se prefiere realizar la etapa (a) en presencia de un catalizador de uretano. El catalizador de uretano es un material que cataliza la reacción de un grupo hidroxilo con un grupo isocianato. Los catalizadores apropiados incluyen, por ejemplo, aminas terciarias, amidinas cíclicas, fosfinas terciarias, varios quelatos metálicos, sales metálicas ácidas, bases fuertes, varios alcoholatos y fenolatos metálicos y sales metálicas de ácidos orgánicos. Los catalizadores de mayor importancia son catalizadores de amina terciaria, amidinas cíclicas y catalizadores de estaño. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobis(2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter, trietilendiamina y dimetilalquilaminas, en las que el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. A menudo se usan mezclas de estos catalizadores de amina terciaria.

35 Los ejemplos de catalizadores de estaño son cloruro estannico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, otros compuestos de organoestaño de la fórmula  $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$ , en la que R es alquilo o arilo y n es 0-2. Los catalizadores de organoestaño comercialmente disponibles de interés incluyen los catalizadores Dabco™ T-9 y T-95 (ambas composiciones de octoato estannoso disponibles de Air Products and Chemicals). Los catalizadores de estaño se usan generalmente conjuntamente con uno o más catalizadores de amina terciaria, si se usan en absoluto. Los catalizadores de estaño tienden a ser catalizadores de gelificación fuertes, por lo que se usan preferentemente en pequeña cantidad, si se usan en absoluto. Se ha encontrado que el uso de catalizadores de estaño puede tener un efecto perjudicial sobre la estabilidad de la dispersión, especialmente cuando la dispersión se produce a un nivel de sólidos superior al 10%, tal como del 15 al 40% y cuando el polialcohol de bajo peso equivalente es trietanolamina. Además, en algunas jurisdicciones los catalizadores de estaño se enfrentan a regulaciones gubernamentales que pueden limitar su uso. Por lo tanto, se prefiere omitir los catalizadores de estaño, y usar en su lugar uno o más catalizadores de uretano que no contienen estaño.

50 En algunas realizaciones, el catalizador y las condiciones del procedimiento son tales que no tiene lugar la trimerización del poliisocianato durante la etapa a), ya que la trimerización consume grupos isocianato y los hace no disponibles para la reacción con el polialcohol de bajo peso equivalente en la etapa b). Para este propósito, en la etapa a) se evitan preferentemente los catalizadores de trimerización de isocianato tales como sales de amonio cuaternario, sales de metales alcalinos tales como acetato de potasio y formiato de potasio, triazinas substituidas, aminofenoles, guanidinas y compuestos similares. Si el polialcohol base se prepara usando metal alcalino u otro catalizador que promueve fuertemente la trimerización del isocianato, ese catalizador se retira preferentemente del polialcohol base antes de realizar el procedimiento de esta invención.

55 El catalizador de uretano se usa típicamente en pequeñas cantidades, por ejemplo, siendo empleado cada catalizador de 0,0015 a 5% en peso del polialcohol de alto peso equivalente.

El catalizador y el poliisocianato se pueden combinar con el polialcohol base en cualquier orden. De este modo, el

catalizador se puede combinar con el polialcohol base antes de añadir el poliisocianato, o alternativamente, el poliisocianato se puede combinar con el polialcohol base antes de añadir el catalizador. El catalizador y el poliisocianato se pueden combinar simultáneamente con el polialcohol base.

- 5 En una realización específica, la etapa (a) del procedimiento se realiza a una temperatura de 20 a 60°C, durante un período de 30 segundos a cinco minutos, en presencia de un catalizador de uretano. Se puede aplicar calor o enfriamiento durante la etapa (a) para mantener tales temperaturas según sea necesario o deseado.

Esta pre-reacción del polialcohol base y el poliisocianato se debe realizar en ausencia o casi ausencia (tal como hasta 1 por ciento en peso o hasta 0,25 por ciento en peso, basado en el peso total de reactivos) del polialcohol de bajo peso equivalente.

- 10 La pre-reacción produce una mezcla de polialcohol base sin reaccionar, compuesto de poliisocianato sin reaccionar y uno o más aductos (productos de reacción) del polialcohol base con el poliisocianato. Las moléculas de aducto contienen típicamente por lo menos un grupo hidroxilo, preferentemente por lo menos dos grupos hidroxilo, y por lo menos un grupo isocianato. Se cree que el aducto formado en la reacción del polialcohol base y del poliisocianato consiste principalmente en un producto de reacción de una molécula de polialcohol base y una molécula de poliisocianato. Cuando el polialcohol base contiene más de dos grupos hidroxilo, el aducto es predominantemente una molécula que contiene dos o más grupos hidroxilo y uno o más grupos isocianato. En el caso específico de un polialcohol base nominalmente trifuncional y un diisocianato, se cree que la molécula de aducto predominante tiene dos grupos hidroxilo y un grupo isocianato. Se pueden formar también cantidades más pequeñas de otros productos de reacción (tales como el producto de reacción de dos moles de polialcohol base y un mol del poliisocianato o de un mol de polialcohol base y dos moles del poliisocianato).

La formación del aducto tiende a incrementar la viscosidad de la mezcla de producto; por lo tanto, en algunas realizaciones se controla el alcance de la reacción durante la etapa (a) del procedimiento para conseguir una viscosidad específica ya que puede ser ventajosa en una aplicación objetivo particular.

- 25 A continuación se combina un polialcohol de bajo peso equivalente con el producto de la etapa anterior y se hace reaccionar con los grupos isocianato restantes del compuesto de isocianato y/o moléculas de aducto para formar partículas de poliadición de poliisocianato.

- 30 El polialcohol de bajo peso equivalente preferentemente tiene de 2 a 6, preferentemente de 2 a 3, grupos hidroxilo por molécula. Puede contener cero, uno o más hidrógenos de amina además de los grupos hidroxilo. Preferentemente contiene cero o un hidrógeno de amina. Se prefiere que contenga por lo menos dos grupos hidroxilo primario (y opcionalmente uno o más grupos hidroxilo secundario también), y/o es un aminoalcohol. Los compuestos de aminoalcohol son los tipos preferidos. El peso equivalente por grupo hidroxilo preferentemente es de hasta 80, y más preferentemente hasta 75.

- 35 El polialcohol de bajo peso equivalente preferentemente tiene baja miscibilidad en el polialcohol base, de manera que, a las cantidades relativas usadas en el procedimiento, el polialcohol de bajo peso equivalente se dispersa en el polialcohol base en forma de pequeñas gotitas.

Los ejemplos de polialcoholes de bajo peso equivalente son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, eritritol, sacarosa, dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, diisopropanolamina. Se pueden usar mezclas de dos o más de los anteriores.

- 40 La trietanolamina es un polialcohol de bajo peso equivalente altamente preferido. La trietanolamina se puede usar por sí sola o en una mezcla con uno o más polialcoholes de bajo peso equivalente como se describe anteriormente. Tal mezcla puede contener, por ejemplo, de 75 a 99,9% en peso de trietanolamina.

- 45 El polialcohol de bajo peso equivalente se dispersa en la mezcla de polialcohol base formada en la etapa anterior. La etapa de dispersión se puede efectuar de cualquier manera conveniente, usando cualquier aparato conveniente, tal como varios tipos de recipientes agitados, dispositivos de mezcla estáticos, dispositivos de mezcla ultrasónicos u otros dispositivos de agitación mecánica. En realizaciones preferidas, el polialcohol de bajo peso equivalente se dispersa para formar gotitas finas en la mezcla de polialcohol base e isocianato.

- 50 Se puede incluir un polialcohol de PIPA previamente formado con el polialcohol base si se desea. Esto puede proporcionar estabilización adicional. Si está presente un polialcohol de PIPA previamente formado, se prefiere añadir suficiente polialcohol de PIPA formado previamente para proporcionar de 0,05 a 5,0 partes, preferentemente de 0,05 a 2 partes y más preferentemente de 0,05 a 1 parte en peso de partículas de PIPA por 100 partes en peso de polialcohol base. La fase de polialcohol continua de cualquiera de tales polialcoholes de PIPA se considera como parte del polialcohol base en esta invención. La fase de polialcohol continua del polialcohol previamente formado contiene preferentemente por lo menos 75% de los grupos hidroxilo que son grupos hidroxilo secundario y, lo más preferentemente, es un homopolímero nominalmente trifuncional de poli(óxido de propileno) o copolímero al azar nominalmente trifuncional de 80 a 99,5% en peso de óxido de propileno y de 0,5 a 20% en peso de óxido de etileno, que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000, especialmente de 900 a 1.350, y en el que del 92 al

100%, más preferentemente del 98 al 100%, de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundario, o una mezcla de dos o más de tales polialcoholes.

Se pueden incluir otros estabilizantes tales como tensioactivos de silicona, pero preferentemente se omiten.

5 No se necesita agua en el procedimiento. Si está presente el agua, está preferentemente presente en pequeñas cantidades, tales como menos del 2%, menos del 1%, menos del 0,5% y especialmente menos del 0,25% en peso, basado en el peso combinado del polialcohol base, poliisocianato, polialcohol de bajo peso equivalente y agua. Los productos de polieterpolialcohol comercialmente disponibles contienen típicamente hasta 0,15% en peso de agua; puede estar presente agua en tales cantidades llevada al proceso con el polialcohol base, pero generalmente se prefiere evitar la adición de agua además de tales pequeñas cantidades transportadas con el polialcohol base.

10 La mezcla de la mezcla de polialcohol base de la etapa a) con el polialcohol de bajo peso equivalente se mantiene preferentemente en condiciones de agitación y/o flujo turbulento hasta que el polialcohol de bajo peso equivalente ha reaccionado con grupos isocianato en la mezcla de polialcohol base para formar partículas de poliadición de poliisocianato. No es necesario mantener la agitación hasta que todos los grupos isocianato se consumen, con tal de que se mantenga la agitación hasta que las partículas se hayan formado. La formación de partículas se indica mediante una formación visible de una dispersión altamente opaca. Típicamente, se mantiene la agitación hasta que se han consumido por lo menos el 50%, preferentemente por lo menos el 75% de los grupos isocianato.

20 La reacción del polialcohol de bajo peso equivalente se puede realizar a las temperaturas descritas con respecto a la etapa (a) del procedimiento. Los materiales de partida pueden estar a temperatura ambiente en el momento en que se mezclan la mezcla de polialcohol base y el polialcohol de bajo peso equivalente. Uno o ambos componentes pueden estar a una temperatura elevada en el momento de la mezcla. Tal temperatura elevada preferentemente no es más de 80°C, más preferentemente no más de 70°C y aún más preferentemente no mayor de 60°C. Debido a que la reacción es exotérmica, la temperatura de la mezcla de reacción puede aumentar a medida que avanza la reacción. Como antes, se puede aplicar enfriamiento para limitar la elevación de la temperatura debido a esta exotermia.

25 Un catalizador de uretano puede estar presente durante la reacción entre la mezcla de polialcohol base y el polialcohol de bajo peso equivalente. Los catalizadores apropiados son como se describe anteriormente. El catalizador residual de la etapa anterior puede permanecer en el polialcohol base y funcionar como un catalizador en esta etapa del procedimiento. Se prefiere el uso de un catalizador, aunque el procedimiento se podría llevar a cabo sin él si, por ejemplo, se pueden tolerar tiempos de reacción más prolongados o si se usan otras medidas, tales como calentar los reactivos, para reducir el tiempo de reacción.

30 La cantidad de polialcohol de bajo peso equivalente añadido preferentemente es suficiente para consumir los grupos isocianato presentes, incluyendo los grupos isocianato que quedan después de la etapa a) de este procedimiento, así como cualquier grupo isocianato adicional que se pueda añadir durante la etapa b). No es necesario un gran exceso de polialcohol de bajo peso equivalente y, por esta razón, se prefiere añadir no más de 2 equivalentes del mismo por equivalente de los grupos isocianato. Una cantidad especialmente preferida es de 1,05 a 1,75 o de 1,3 a 1,6 equivalentes del polialcohol de bajo peso equivalente por equivalente de grupos isocianato.

40 En cuanto al peso, se usan de 1 a 50 partes del polialcohol de bajo peso equivalente por 100 partes en peso de polialcohol base, aunque esto variará con la cantidad de grupos isocianato presentes en la mezcla formada en la etapa (a) del procedimiento y cualquier(cualesquiera) poliisocianato(s) adicional(es) añadido(s) a dicha mezcla. Una cantidad preferida es por lo menos 2 partes, más preferentemente por lo menos 3 partes por 100 partes en peso de polialcohol base. Una cantidad superior preferida es de hasta 30 partes, más preferentemente hasta 20 partes en peso por 100 partes en peso del polialcohol base. En algunas realizaciones específicas, se usan de 3 a 10 o de 3 a 7 partes en peso por 100 partes en peso de polialcohol base.

45 La reacción del polialcohol de bajo peso equivalente para formar partículas de poliadición de poliisocianato requiere típicamente de 30 segundos a una hora, aunque el tiempo requerido depende de factores tales como la temperatura. Un tiempo de reacción más preferido es de 1 minuto a 10 minutos y en realizaciones específicas es de 2 a 7 minutos. Se puede requerir un tiempo algo más largo para que reaccionen esencialmente todos los grupos isocianato.

50 Si se desea, se puede añadir más poliisocianato después de la etapa a) de este procedimiento, aunque el procedimiento se puede practicar sin hacerlo. Esto puede ser deseable, por ejemplo, si se desea una dispersión de sólidos superior. Si se añade más poliisocianato después de la etapa a), ese poliisocianato adicional se puede añadir antes, simultáneamente o después de la adición del polialcohol de bajo peso equivalente. El poliisocianato añadido en esta etapa puede ser igual o diferente al que se añadió en la etapa a) del procedimiento.

55 En un procedimiento preferido, el polialcohol base se lleva a una temperatura de 20 a 60°C, y la etapa a) del procedimiento a continuación se realiza como se ha descrito anteriormente, manteniendo la mezcla de reacción dentro del mismo intervalo de temperatura. Al completar la etapa a), se añade el polialcohol de bajo peso equivalente a la mezcla de reacción, preferentemente en el mismo equipo de reacción, y a continuación se deja que la mezcla reaccione, a la temperatura anterior o en algunos casos a una temperatura más alta producida por la



exotermia de la reacción, hasta que se ha formado una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en el polialcohol base.

El procedimiento de la invención se puede realizar de forma discontinua, en un procedimiento semidiscontinuo, o continuamente.

5 En un procedimiento discontinuo, el polialcohol base, el catalizador y el poliisocianato se pueden cargar en un equipo de reacción apropiado y dejar que reaccionen como se describe anteriormente, seguido de la adición del polialcohol de bajo peso equivalente (y opcionalmente poliisocianato adicional), preferentemente en el mismo equipo de reacción, y la reacción del polialcohol de bajo peso equivalente. El recipiente se mezcla preferentemente o si no se agita durante el procedimiento.

10 En una realización de un procedimiento continuo, el polialcohol base, el catalizador y el poliisocianato se pueden juntar en una cabeza de mezcla para formar una mezcla que se inyecta o si no se introduce en un reactor tubular (por ejemplo, un tubo, tubería o manguera). La mezcla de polialcohol base y poliisocianato reacciona como se describe anteriormente cuando la mezcla pasa a través de una porción inicial del reactor tubular. En uno o en puntos aguas abajo, seleccionados de tal manera que la reacción de polialcohol base y poliisocianato ha reaccionado como se describe anteriormente, el polialcohol de bajo peso equivalente (y opcionalmente un compuesto de poliisocianato adicional) se introduce a continuación en el reactor tubular y se mezcla con la mezcla de polialcohol base formada aguas arriba en el reactor tubular. La reacción se puede completarse a continuación en el reactor tubular. Alternativamente, el contenido del reactor tubular se puede descargar en otro recipiente, tal como un reactor de recipiente agitado continuo, en el que se completa la reacción del polialcohol de bajo peso equivalente para formar partículas de poliadición de poliisocianato.

20 Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se puede retroextraer o tratar de otro modo para retirar los materiales sin reaccionar, los subproductos de reacción volátiles y similares. La retroextracción se puede realizar aplicando vacío, preferentemente en combinación con una temperatura elevada. Se puede burbujear un agente de retroextracción a través del producto para facilitar la retirada de estos materiales. El filtrado del polialcohol de PIPA se puede realizar si se desea, pero una ventaja de esta invención es que los aglomerados grandes e inestables tienden a formarse en cantidades muy pequeñas, si se forman, haciendo innecesaria la filtración en muchos casos. De este modo, en algunas realizaciones, se puede omitir una etapa de filtración, y se puede usar el polialcohol de PIPA sin filtración.

25 Aunque no es necesario, se pueden añadir otros emulsionantes, tales como tensioactivos iónicos y tensioactivos no iónicos que incluyen compuestos que tienen cadenas de poli(óxido de etileno) hidrófilas, internas o terminales, durante o antes de la etapa (b) del procedimiento. Sin embargo, en los procedimientos preferidos de la invención, no están presentes tales emulsionantes adicionales.

30 El producto es una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato (PIPA) en el polialcohol base. La dispersión puede contener de 1 a 50% en peso de las partículas de PIPA dispersas. Para los propósitos de esta invención, el peso de las partículas de PIPA dispersas se toma como el peso combinado del poliisocianato y el polialcohol de bajo peso equivalente añadido al procedimiento. La dispersión contiene preferentemente de 8 a 30% de partículas de PIPA dispersas y más preferentemente de 8 a 25% y, en algunas realizaciones de 8 a 15% de partículas de PIPA dispersas.

35 Una ventaja de esta invención es que las dispersiones son muy estables con partículas pequeñas. El tamaño de las partículas de PIPA dispersas típicamente cae dentro del intervalo de 0,05 a 20  $\mu\text{m}$ , tal como se mide por dispersión láser. En realizaciones preferidas, por lo menos el 90% en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$  y en realizaciones más preferidas por lo menos el 90% en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula de 0,05 a 5  $\mu\text{m}$ .

En algunas realizaciones, se produce una distribución bimodal o multimodal de tamaños de partícula.

45 En todos los casos, puede estar presente una pequeña fracción de aglomerados mayores de partículas primarias. Sin embargo, estos aglomerados tienden a permanecer dispersos de forma estable en el polialcohol base.

En algunas realizaciones, la dispersión tiene una viscosidad de 500 a 20.000 mPa.s a 20°C y un nivel de sólidos de por lo menos 10 por ciento en peso. En otras realizaciones, la viscosidad a 20°C es de 750 a 5.000 mPa.s o de 750 a 2.500 mPa.s, y el nivel de sólidos es por lo menos 10 por ciento en peso.

50 Se cree que las partículas están por lo menos parcialmente estabilizadas contra la sedimentación por el aducto formado en la reacción entre el polialcohol base y el poliisocianato. Se cree que este aducto reacciona adicionalmente con el polialcohol de bajo peso equivalente y de ese modo se injerta sobre las partículas de poliadición de poliisocianato. Se cree que las cadenas terminadas en hidroxilo correspondientes al residuo de las moléculas de polialcohol base son por lo menos parcialmente solubles en el resto de polialcohol base y, de este modo ayudan a mantener las partículas de poliadición de poliisocianato en suspensión.

55 Una dispersión preparada según la invención es útil en la fabricación de poliuretanos por reacción con un

poliisocianato. Debido a que los grupos hidroxilo del polialcohol base son principalmente grupos hidroxilo secundario, la dispersión es útil para fabricar espuma de poliuretano flexible convencional de moldeo y en bloques.

5 En el procedimiento de formación de bloques de espuma, la dispersión de la invención se combina con un poliisocianato y se hace reaccionar en presencia de un agente de soplado para formar la espuma. Los materiales de partida mezclados se dispensan en una región, típicamente una cubeta, en la que reaccionan y se elevan sin restricción o bajo restricción mínima (tal como el peso de una película de plástico) y se curan para formar la espuma. Los métodos apropiados para fabricar bloques de espuma de poliuretano se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.582.840 y US 4.970.243.

10 Los poliisocianatos apropiados para uso en la fabricación de espuma de poliuretano flexible convencional de moldeo y/o en bloques incluyen los descritos anteriormente.

15 Los agentes de soplado apropiados incluyen agentes de soplado físico (endotérmicos) tales como varios clorofluorocarbonos, fluorocarbonos, e hidrocarburos de bajo punto de ebullición. También son útiles agentes de soplado químicos (exotérmicos) que se descomponen o reaccionan en las condiciones de la reacción de formación de poliuretano. Con mucho, el agente de soplado químico más preferido es el agua, que reacciona con grupos isocianato para liberar dióxido de carbono y formar uniones urea. El agua se usa preferentemente como el único agente de soplado, en cuyo caso de 1 a 7, especialmente de 2 a 5 partes en peso de agua, se usan típicamente por 20 100 partes en peso de polialcohol de alto peso equivalente. El agua también se puede usar en combinación con un agente de soplado físico, particularmente un agente de soplado de fluorocarbono o hidrocarburo. Además, como agente de soplado en un procedimiento de formación de espuma se puede usar un gas tal como dióxido de carbono, aire, nitrógeno o argón. El dióxido de carbono también se puede usar en forma de un líquido o en forma de un fluido supercrítico.

25 Es muy preferido incluir un tensioactivo en la formulación de espuma. Se puede usar una amplia variedad de tensioactivos de silicona como se usan comúnmente en la fabricación de espumas de poliuretano para fabricar las espumas con los polialcoholes poliméricos o dispersiones de esta invención. Los ejemplos de tales tensioactivos de silicona están comercialmente disponibles con los nombres comerciales Tegostab™ (Evonik), Niax™ (Momentive) y Dabco™ (Air Products and Chemicals).

30 Además de los componentes anteriores, la formulación de espuma de poliuretano puede contener varios otros ingredientes opcionales tales como otros polialcoholes, reticulantes, extensores de cadena, abridores de celda, agentes FR; cargas tales como melamina, bolas de polietileno, espuma de poliuretano reciclado, carbonato de calcio; pigmentos y/o colorantes tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de humo; agentes de refuerzo tales como fibra de vidrio, fibras de carbono, vidrio en copos, mica, talco; biocidas; conservantes; antioxidantes; retardantes de la llama.

En realizaciones específicas, la invención es:

35 1. Un procedimiento para preparar una dispersión de partículas de poliadiición de poliisocianato en un polialcohol base, que comprende

40 a) combinar (1) de 1 a 50 partes en peso de un poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato de hasta 300 y (2) 100 partes en peso de uno o más polieterpolialcoholes base líquidos, teniendo los polieterpolialcoholes base un peso medio equivalente de hidroxilo de por lo menos 200, una funcionalidad hidroxilo nominal de por lo menos 2,5, en el que por lo menos el 75% de los grupos hidroxilo del polialcohol base son grupos hidroxilo secundario, y hacer reaccionar el poliisocianato con el polieterpolialcohol mientras se mezcla para producir una mezcla que contiene polialcohol base sin reaccionar, compuesto de poliisocianato sin reaccionar y uno o más aductos que contienen grupo isocianato del polialcohol base con el poliisocianato;

45 b) a continuación dispersar (3) un polialcohol de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hasta 80 y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula y opcionalmente poliisocianato adicional en la mezcla formada en la etapa a), con tal de que se proporcione suficiente polialcohol de bajo peso equivalente para consumir los grupos isocianato proporcionados por la mezcla formada en la etapa a) y dicho poliisocianato adicional, si lo hay, y hacer reaccionar el polialcohol de bajo peso equivalente con los grupos isocianato para formar partículas de poliadiición de poliisocianato dispersas en el polieterpolialcohol base.

50 2. El procedimiento de la realización 1 en el que el polialcohol base tiene un peso equivalente de hidroxilo de por lo menos 400.

3. El procedimiento de la realización 1 o 2, en el que el polialcohol base tiene una funcionalidad hidroxilo nominal media de por lo menos 3,0.

4. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 1-3 en el que por lo menos el 85% de los grupos hidroxilo del polialcohol base son grupos hidroxilo secundario.

55 5. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 1-3 en el que por lo menos el 95% de los grupos hidroxilo del

polialcohol base son grupos hidroxilo secundario.

- 5 6. El procedimiento de cualquier realización anterior numerada en el que el polialcohol base es un homopolímero de poli(óxido de propileno) nominalmente trifuncional que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1.350, un copolímero al azar nominalmente trifuncional de 80 a 99,5% en peso de óxido de propileno y de 0,5 a 20% en peso de óxido de etileno que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1.350 y en el que de 92 a 100% de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundario, o una mezcla de dos o más de tales polialcoholes.
7. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente en el que el polialcohol de bajo peso equivalente contiene por lo menos dos grupos hidroxilo y cero o un grupo amina primario o secundario.
- 10 8. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente en el que el polialcohol de bajo peso equivalente contiene por lo menos dos grupos hidroxilo primario o es un aminoalcohol.
9. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que el polialcohol de bajo peso equivalente es trietanolamina o una mezcla que contiene por lo menos 75% en peso de trietanolamina.
10. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que el poliisocianato incluye diisocianato de tolueno o diisocianato de difenilmetano.
- 15 11. Un procedimiento para preparar una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un polialcohol base, que comprende
- a) combinar (1) de 1 a 50 partes en peso de diisocianato de tolueno y (2) 100 partes en peso de un polieterpolialcohol base líquido, en el que el polialcohol base es un homopolímero de poli(óxido de propileno) nominalmente trifuncional que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1.350, un copolímero al azar nominalmente trifuncional de 80 a 99,5% en peso de óxido de propileno y de 0,5 a 20% en peso de óxido de etileno que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1.350 en el que de 85 a 100% o de 92 a 100% de grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundario, o una mezcla de dos o más de tales polialcoholes, y hacer reaccionar el poliisocianato con el polieterpolialcohol base mientras se mezcla para producir una mezcla que contiene polialcohol base sin reaccionar, compuesto de poliisocianato sin reaccionar y uno o más aductos que contienen grupo isocianato del polialcohol base con el poliisocianato;
- 20 25 b) a continuación dispersar (3) trietanolamina o una mezcla de 75 a 99,9% en peso de trietanolamina y de 0,1 a 25% en peso de uno o más polialcoholes con un peso equivalente de hidroxilo de hasta 80 y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula y opcionalmente poliisocianato adicional en la mezcla formada en la etapa a), con tal de que se proporcione suficiente cantidad de trietanolamina o mezcla para consumir los grupos isocianato proporcionados por la mezcla formada en la etapa a) y dicho poliisocianato adicional, si lo hay, y hacer reaccionar la trietanolamina o mezcla con los grupos isocianato para formar partículas de poliadición de poliisocianato dispersas en el polieterpolialcohol base.
- 30 12. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que en la etapa (a), de 1 a 30% de los grupos hidroxilo del polieterpolialcohol base reaccionan con grupos isocianato.
- 35 13. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que en la etapa (a), de 1 a 15% de los grupos hidroxilo del polieterpolialcohol base reaccionan con grupos isocianato.
14. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que la etapa (a) se realiza en presencia de un catalizador de uretano.
- 40 15. El procedimiento de la realización 14, en el que las etapas a) y b) se realizan cada una en presencia de un catalizador de uretano.
16. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que las etapas a) y b) se realizan cada una en ausencia de un catalizador de estaño.
17. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que la etapa (a) se realiza mezclando el polialcohol base y el poliisocianato a una temperatura de 20 a 60°C.
- 45 18. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente en el que en la etapa (a), el polialcohol base y el poliisocianato se hacen reaccionar durante de 5 segundos a 5 minutos antes de realizar la etapa (b).
19. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente en el que la etapa (b) se realiza a una temperatura de 20 a 60°C.
- 50 20. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente en el que las etapas (a) y (b) se realizan en ausencia de un tensioactivo iónico, un tensioactivo de silicona o un compuesto tensioactivo no iónico que tiene una o más cadenas de poli(óxido de etileno) hidrófilas, internas o terminales.

21. El procedimiento de cualquier realización precedente, en el que las etapas (a) y (b) se realizan en presencia de hasta 2 por ciento en peso de agua, basado en los pesos combinados de polialcohol, poliisocianato, polialcohol de bajo peso equivalente y agua.
- 5 22. El procedimiento de cualquier realización precedente, en el que las etapas (a) y (b) se realizan en presencia de 0 a 0,25% en peso de agua, basado en los pesos combinados de polialcohol, poliisocianato, polialcohol de bajo peso equivalente y agua.
23. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que la etapa (b) se realiza en presencia de un polialcohol de PIPA preformado.
24. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, que se realiza de forma continua.
- 10 25. El procedimiento de la realización 24, en el que la etapa (a) se realiza llevando continuamente el polialcohol base y el poliisocianato a una cabeza de mezcla para formar una mezcla que se introduce continuamente en un reactor tubular en el que el polialcohol base y el poliisocianato reaccionan a medida que pasa la mezcla a través de una porción inicial del reactor tubular para formar una mezcla de polialcohol base, y la etapa (b) se realiza introduciendo el polialcohol de bajo peso equivalente y opcionalmente un compuesto de poliisocianato adicional en una sección 15 aguas abajo del reactor tubular y mezclándolo con la mezcla de polialcohol base formada en la etapa (a), y a continuación completar la reacción del polialcohol de bajo peso equivalente.
26. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que la dispersión tiene un contenido de sólidos de 2 a 50% en peso.
- 20 27. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que la dispersión tiene un contenido en sólidos de 8 a 25% en peso.
28. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que por lo menos el 90% en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ .
29. El procedimiento de cualquier realización numerada precedente, en el que la dispersión tiene una viscosidad de 750 a 20.000 mPa.s a 20°C con un contenido de sólidos de por lo menos 10%.
- 25 30. Una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un polieterpolialcohol base preparado según el procedimiento de cualquiera de las realizaciones 1-29.
31. Un poliuretano preparado haciendo reaccionar la dispersión de la reivindicación 30 con un poliisocianato.
32. El poliuretano de la realización 31 que es una espuma de poliuretano flexible preparada en un procedimiento de bloques.
- 30 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario. Todas las viscosidades son a 20°C.

#### **Ejemplo 1 y muestras comparativas A, B y C**

35 El polialcohol A es un copolímero nominalmente trifuncional de peso molecular 3.500 de 92% de óxido de propileno y 8% de óxido de etileno. Se prepara usando un catalizador de hidróxido de potasio, cuyos residuos se han retirado. Contiene alrededor de 0,1% en peso de agua. Menos del 2% de sus grupos hidroxilo son primarios, siendo el resto hidroxilos secundarios.

El polialcohol de semillas de PIPA es un polialcohol de PIPA de 10% de sólidos preparado por medios convencionales usando un polialcohol base que tiene principalmente grupos hidroxilo primario y TEOA (véase el documento WO 2012/154831).

40 Se cargan 88 partes de polialcohol A y 2 partes de un polialcohol de semillas de PIPA en un mezclador de laboratorio de alta velocidad. Con agitación rápida, se añaden 5,32 partes de un diisocianato de tolueno a temperatura ambiente (80% del isómero 2,4, "80/20 TDI"). Una vez completada la adición de diisocianato de tolueno, la mezcla se agita durante 60 segundos, seguido de la adición de 0,4 partes de catalizador de octoato de estaño. 45 Después de 60 segundos adicionales de agitación, se añaden 4,69 partes de trietanolamina pura al 99% a temperatura ambiente con mezcla continua. La mezcla continúa durante 300 segundos, tiempo durante el que se forman partículas de poliadición de poliisocianato. Las partículas permanecen suspendidas en el polialcohol base durante un período de más de 3 meses a temperatura ambiente. La viscosidad del producto es 2.300 mPa.s. Tal polialcohol de PIPA es útil para producir una buena espuma flexible de poliuretano convencional.

50 La Muestra Comparativa A se prepara usando los mismos reactantes y las mismas cantidades que en el Ejemplo 1, pero siguiendo un procedimiento de fabricación de polialcohol de PIPA convencional como se describe en los ejemplos del documento WO 94/20558. También se hacen cambios en el paquete catalizador para acomodar los cambios del procedimiento. Con la muestra comparativa A, se combinan en primer lugar la trietanolamina, el

catalizador, el polialcohol de semillas de PIPA y el polialcohol base, se mezclan hasta que se dispersa la trietanolamina y a continuación se añade el TDI 80/20. Las partículas de poliadiación de poliisocianato se forman, pero desaparecen casi inmediatamente, confirmando que el procedimiento de polialcohol de PIPA convencional como se describe en el documento WO 94/20558 no se puede usar con polialcoholes de baja reactividad que contienen hidroxilos secundarios con este nivel de polialcohol de semillas de PIPA. El aumento de la cantidad de este polialcohol de semillas de PIPA introducirá cantidades significativas de grupos hidroxilo primario en el producto, lo que es desventajoso porque aumentará la reactividad del producto y la sensibilidad a los niveles de catalizador de estaño en un procedimiento de bloques de espuma convencional.

Las muestras comparativas B y C se preparan de la misma manera que la muestra comparativa A, excepto que el catalizador es 0,2 partes de un carboxilato de cinc en el caso de la muestra comparativa B y 0,2 partes de un carboxilato de dialquilestaño en el caso de la muestra comparativa C. En ambos casos y como en el Ejemplo Comparativo A, las partículas de poliadiación de poliisocianato se forman y casi inmediatamente desaparecen de la dispersión.

### Ejemplos 2 y 3

El polialcohol B es un copolímero nominalmente trifuncional de óxido de propileno y óxido de etileno que tiene un número de hidroxilo de alrededor de 48. Se prepara usando un complejo catalizador de hexacianocobaltato de zinc. Contiene alrededor de 0,1% en peso de agua. No más del 15% de sus grupos hidroxilo son primarios, siendo el resto de los grupos hidroxilo hidroxilos secundarios.

Para preparar el Ejemplo 2, se mezclan 87,68 partes de polialcohol B a temperatura ambiente durante 2 minutos con 0,2 partes de un catalizador de carboxilato de cinc, 2 partes de un polialcohol de semillas de PIPA, 0,1 partes de una disolución de catalizador de trietilendiamina y 5,52 partes de TDI 80/20 en un mezclador de alta velocidad de laboratorio, momento en el que se añaden 4,5 partes de trietanolamina con mezcla continua. La mezcla continúa sin calor aplicado durante otros 5 minutos, momento en el que se obtiene una dispersión estable de PIPA.

El tamaño de partícula se mide usando un analizador de tamaño de partícula Beckman Coulter LS. Esencialmente, todas las partículas tienen un tamaño entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$ . La viscosidad de la dispersión se mide usando un reómetro Bohlin con geometría de cono y placa, que opera en un modo rotacional a 20°C. La viscosidad se registra a su valor de equilibrio. La viscosidad es 9.150 mPa.s. El número de OH es 58.

Para preparar el Ejemplo 3, se calienta a 50°C una mezcla de 87,58 partes de polialcohol B, 2 partes del polialcohol de semillas de PIPA descrito en el Ejemplo 1, 0,2 partes del catalizador de carboxilato de cinc y 0,05 partes de la disolución de catalizador de trietilendiamina y se agita durante 60 segundos. A esta mezcla calentada se añaden 5,52 partes de diisocianato de tolueno (80% del isómero 2,4), seguido de mezcla durante dos minutos. A continuación se añaden 4,5 partes de trietanolamina, y se continúa la mezcla durante otros 5 minutos para producir una dispersión estable que tiene partículas de PIPA dispersas muy pequeñas (entre 0,1 y 0,5  $\mu\text{m}$ ). La viscosidad final del polialcohol de PIPA a 20°C es 5.400 mPa.s. El número de OH es 61,1.

Se cree que la menor viscosidad del Ejemplo 3 en comparación con el Ejemplo 2 se debe a un menor alcance de la reacción entre el polialcohol base y el poliisocianato en la primera etapa, por lo menos en parte debido a la reducción de la cantidad de catalizador.

El Ejemplo 3 tiene una distribución de tamaño de partícula más estrecha que el Ejemplo 2. Esto se puede atribuir al precalentamiento del polialcohol base en el Ejemplo 3. Esto reduce la viscosidad de la TEOA, lo que puede permitir que la trietanolamina se disperse mejor en la mezcla de polialcohol base. En cualquier caso, es sorprendente obtener una distribución tan estrecha de partículas finas de PIPA en el polialcohol de PIPA final, usando el procedimiento de hacer reaccionar la TEOA la última.

### Ejemplos 4 y 5

Para preparar el Ejemplo 4, se mezclan 87,76 partes de polialcohol B a temperatura ambiente con 0,2 partes de un catalizador de carboxilato de cinc, 2 partes de un polialcohol de semillas de PIPA y 6,52 partes de un MDI polimérico (32% de grupos isocianato, funcionalidad 2,3) en un mezclador de laboratorio de alta velocidad durante dos minutos, momento en el que se añaden 3,52 partes de trietanolamina con agitación. La agitación continúa sin calor aplicado durante otros 5 minutos, momento en el que se obtiene una dispersión estable de PIPA.

Se observa un tamaño de partícula bimodal, con una fracción principal de partículas que tiene tamaños de 0,05 a 1  $\mu\text{m}$  y otra fracción casi igualmente grande que tiene un tamaño entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ . La viscosidad es de 3.400 mPa.s.

Para preparar el Ejemplo 5, se prepara una mezcla de 87,68 partes de Polialcohol B, 2 partes de polialcohol de semillas de PIPA, 0,2 partes de catalizador de carboxilato de cinc y 0,1 partes de la disolución de catalizador de trietilendiamina en una mezcla de alta velocidad. A esta mezcla se añaden 6,52 partes del MDI polimérico, seguido de agitación durante dos minutos. A continuación, se añaden 3,52 partes de trietanolamina y se continúa la agitación durante otros 5 minutos para producir una dispersión estable que tiene partículas de PIPA dispersas muy pequeñas.

La dispersión resultante tiene una distribución de tamaño de partícula monomodal, con esencialmente todas las partículas entre 0,05 y 0,5 µm de tamaño. La viscosidad es 5.650 mPa.s.

**Ejemplos 6-8**

5 Cada uno de los Ejemplos 6-8 se preparan mezclando 88 partes de polialcohol A, 2 partes del polialcohol de semillas de PIPA, 0,2 partes de catalizador de carboxilato de cinc, 0,02 partes de catalizador de carboxilato de dialquilestaño, 5,76 partes de diisocianato de tolueno (80% del isómero 2,4) y 4,69 partes de trietanolamina. Todos los componentes están a temperatura ambiente cuando se añaden. El orden de mezcla para estos experimentos es el siguiente:

10 Ejemplo 6: Mezclar polialcohol A, polialcohol de semillas de PIPA y diisocianato de tolueno en el mezclador de alta velocidad durante 30 segundos, añadir los catalizadores, mezclar otros 30 segundos (tiempo total de pre-reacción 60 segundos), a continuación añadir la trietanolamina. Mezclar durante unos 5 minutos adicionales.

Ejemplo 7: Mezclar polialcohol A, polialcohol de semillas de PIPA y diisocianato de tolueno en el mezclador de alta velocidad durante 60 segundos, añadir los catalizadores, mezclar otros 60 segundos (tiempo de pre-reacción total 120 segundos), a continuación añadir la trietanolamina. Mezclar durante unos 5 minutos adicionales.

15 Ejemplo 8: Mezclar polialcohol A, polialcohol de semillas de PIPA y diisocianato de tolueno en el mezclador de alta velocidad durante 90 segundos, añadir los catalizadores, mezclar otros 90 segundos (tiempo de pre-reacción total 180 segundos), a continuación añadir la trietanolamina. Mezclar durante unos 5 minutos adicionales.

Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

Muestra	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Tiempo de pre-reacción, s	60	120	180
Viscosidad, mPa.s	3.050	4.400	4.550
Número de hidroxilo, mg KOH/g	61,8	62,1	No medido
Tamaño de partícula	Bimodal, con mayor fracción de volumen entre 1 y 20 µm (centrada alrededor de 5 µm) y menor fracción de volumen entre 0,05 y 0,5 µm	Trimodal, con la mayor fracción de volumen entre 1 y 5 µm, una menor fracción de volumen entre 0,05 y 0,5 µm y una aún menor fracción de volumen entre 10 y 20 µm	Polimodal, con grandes fracciones de volumen entre 0,05 y 0,8 µm y otra gran fracción de volumen entre 1 y 5 µm

20 Cuanto más prolongado es el tiempo de reacción, mayor es la viscosidad final del polialcohol de PIPA. Los bajos números de OH confirman que no hay TEOA sin reaccionar presente en el polialcohol de PIPA final. Las partículas estables tienen todos pequeños tamaños. Por consiguiente se ha obtenido buen injerto del polímero de PIPA haciendo reaccionar la TEOA la última.

**Ejemplos 9-12**

25 Los ejemplos 9 y 10 se preparan mezclando 87,78 partes de polialcohol B, 2 partes del polialcohol de semillas de PIPA, 0,2 partes de catalizador de carboxilato de cinc, 0,025 partes de catalizador de carboxilato de dialquilestaño, 5,52 partes de diisocianato de tolueno (80% del isómero 2,4 ) y 4,5 partes de trietanolamina. El polialcohol se precalienta a 40°C; todos los demás componentes están a temperatura ambiente cuando se añaden.

30 En el Ejemplo 11, la cantidad de polialcohol B se reduce a 86,78 partes y en el Ejemplo 12 la cantidad de polialcohol B es 87,28 partes.

El orden de mezcla para estos experimentos es el siguiente:

35 Ejemplo 9: Mezclar polialcohol B, polialcohol de semillas de PIPA y el catalizador de estaño en el mezclador de alta velocidad durante 60 segundos, añadir el diisocianato de tolueno, mezclar otros 90 segundos, añadir el catalizador de zinc, mezclar otros 30 segundos, a continuación añadir la trietanolamina durante 30 segundos. Mezclar durante unos 90 segundos adicionales.

Ejemplo 10: Mezclar polialcohol B, polialcohol de semillas de PIPA y los catalizadores en el mezclador de alta velocidad durante 60 segundos, añadir el diisocianato de tolueno, mezclar otros 120 segundos y a continuación añadir la trietanolamina durante 30 segundos. Mezclar durante unos 90 segundos adicionales.

Ejemplo 11: Mezclar polialcohol B, polialcohol de semillas de PIPA y los catalizadores en el mezclador de alta velocidad durante 60 segundos, añadir el diisocianato de tolueno, mezclar otros 150 segundos, añadir la trietanolamina durante 30 segundos. A continuación mezclar durante unos 90 segundos adicionales.

5 Ejemplo 12: Mezclar polialcohol B, polialcohol de semillas de PIPA y los catalizadores en el mezclador de alta velocidad durante 60 segundos, añadir el diisocianato de tolueno, mezclar otros 180 segundos, añadir la trietanolamina durante 30 segundos. A continuación mezclar durante unos 90 segundos adicionales.

El tamaño de partícula y la viscosidad se miden para cada uno de estos productos, y son como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Viscosidad, mPa.s	3.200	2.500	3.300	3.800
Tamaño de partícula	Bimodal, con mayor fracción de volumen entre 2 y 20 $\mu\text{m}$ (centrada alrededor de 5 $\mu\text{m}$ ) y menor fracción de volumen entre 0,05 y 0,5 $\mu\text{m}$ .	Bimodal, con mayor fracción de volumen entre 1 y 6 $\mu\text{m}$ (centrada alrededor de 3 $\mu\text{m}$ ), una menor fracción de volumen entre 0,05 y 0,5 $\mu\text{m}$ .	Bimodal, con una gran fracción de volumen entre 0,05 y 0,5 $\mu\text{m}$ y otra gran fracción de volumen entre 1 y 5 $\mu\text{m}$ .	Bimodal, con la mayor fracción de volumen entre 0,05 y 0,6 $\mu\text{m}$ , y una menor fracción de volumen a de 0,8 a 3 $\mu\text{m}$ .

10

Los Ejemplos 9 a 12 muestran la flexibilidad y la robustez del procedimiento de la invención. Todos los Ejemplos de 9 a 12 son buenas dispersiones a pesar de las diferencias en los tiempos de pre-reacción usados. Los tiempos de pre-reacción más prolongados se correlacionan con más altas viscosidades finales del polialcohol de PIPA.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un polialcohol base, que comprende:
- 5 a) combinar (1) de 1 a 50 partes en peso de un poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato de hasta 300 y (2) 100 partes en peso de uno o más de polieterpolialcoholes base líquidos, teniendo el(los) polieterpolialcohol(es) base un peso medio equivalente de hidroxilo de por lo menos 200, una funcionalidad hidroxilo nominal de por lo menos 2,5, en el que por lo menos el 75% de los grupos hidroxilo del polialcohol base son grupos hidroxilo secundario, y hacer reaccionar el poliisocianato con el polieterpolialcohol mientras se mezcla para producir una mezcla que contiene polialcohol base sin reaccionar, compuesto de poliisocianato sin reaccionar y uno o más aductos que contienen grupo isocianato del polialcohol base con el poliisocianato;
- 10 b) a continuación dispersar (3) un polialcohol de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hasta 80 y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula y opcionalmente poliisocianato adicional en la mezcla formada en la etapa a), con tal de que se proporcione suficiente polialcohol de bajo peso equivalente para consumir los grupos isocianato proporcionados por la mezcla formada en la etapa a) y dicho poliisocianato adicional, si lo hay, y hacer reaccionar el polialcohol de bajo peso equivalente con los grupos isocianato para formar partículas de poliadición de poliisocianato dispersas en el polieterpolialcohol base.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que por lo menos el 85% de los grupos hidroxilo del polialcohol base son grupos hidroxilo secundario.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el polialcohol base es un homopolímero de poli(óxido de propileno) nominalmente trifuncional que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1.350, un copolímero al azar nominalmente trifuncional de 80 a 99,5% en peso de óxido de propileno y de 0,5 a 20% en peso de óxido de etileno que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1.350 y en el que de 92 a 100% de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundario, o una mezcla de dos o más de tales polialcoholes.
- 20 4. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el polialcohol de bajo peso equivalente es trietanolamina o una mezcla que contiene por lo menos 75% en peso de trietanolamina.
- 25 5. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el poliisocianato incluye diisocianato de tolueno o diisocianato de difenilmetano.
6. Un procedimiento para preparar una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un polialcohol base, que comprende
- 30 a) combinar (1) de 1 a 50 partes en peso de diisocianato de tolueno y (2) 100 partes en peso de un polieterpolialcohol base líquido, en el que el polialcohol base es un homopolímero de poli(óxido de propileno) nominalmente trifuncional que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1.350, un copolímero al azar nominalmente trifuncional de 80 a 99,5% en peso de óxido de propileno y de 0,5 a 20% en peso de óxido de etileno que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1.350 en el que de 85 a 100% o de 92 a 100% de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundario, o una mezcla de dos o más de tales polialcoholes, y hacer reaccionar el poliisocianato con el polieterpolialcohol base mientras se mezcla para producir una mezcla que contiene polialcohol base sin reaccionar, compuesto de poliisocianato sin reaccionar y uno o más aductos que contienen grupo isocianato del polialcohol base con el poliisocianato;
- 35 b) a continuación dispersar (3) trietanolamina o una mezcla de 75 a 99,9% en peso de trietanolamina y de 0,1 a 25% en peso de uno o más polialcoholes con un peso equivalente de hidroxilo de hasta 80 y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula y opcionalmente poliisocianato adicional en la mezcla formada en la etapa a), con tal de que se proporcione suficiente trietanolamina o mezcla para consumir los grupos isocianato proporcionados por la mezcla formada en la etapa a) y dicho poliisocianato adicional, si lo hay, y hacer reaccionar la trietanolamina o mezcla con los grupos isocianato para formar partículas de poliadición de poliisocianato dispersas en el polieterpolialcohol base.
- 40 7. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que en la etapa (a), de 1 a 30% de los grupos hidroxilo del polieterpolialcohol base reaccionan con grupos isocianato.
- 45 8. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que las etapas a) y b) se realizan cada una en ausencia de un catalizador de estaño.
9. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que en la etapa (a), el polialcohol base y el poliisocianato se hacen reaccionar durante de 5 segundos a 5 minutos antes de realizar la etapa (b).
- 50 10. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que las etapas (a) y (b) se realizan en ausencia de un tensioactivo iónico, un tensioactivo de silicona o un compuesto tensioactivo no iónico que tiene una o más cadenas de poli(óxido de etileno) hidrófilas, internas o terminales.
11. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que las etapas (a) y (b) se realizan en



presencia de hasta 2 por ciento en peso de agua, basado en los pesos combinados de polialcohol base, poliisocianato, polialcohol de bajo peso equivalente y agua.

12. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la etapa (b) se realiza en presencia de un polialcohol de PIPA preformado.
- 5 13. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la etapa (a) se realiza juntando continuamente el polialcohol base y el poliisocianato en una cabeza de mezcla para formar una mezcla que se introduce continuamente en un reactor tubular en el que el polialcohol base y el poliisocianato reaccionan a medida que pasa la mezcla a través de una porción inicial del reactor tubular para formar una mezcla de polialcohol base, y la etapa (b) se realiza introduciendo el polialcohol de bajo peso equivalente y opcionalmente un compuesto de poliisocianato adicional en una sección aguas abajo del reactor tubular y mezclándolo con la mezcla de polialcohol base formada en la etapa (a), y a continuación completando la reacción del polialcohol de bajo peso equivalente.
- 10 14. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la dispersión tiene un contenido de sólidos de 8 a 25% en peso.
- 15 15. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que por lo menos el 90% en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ .
16. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la dispersión tiene una viscosidad de 750 a 20.000 mPa.s a 20°C con un contenido de sólidos de por lo menos 10%.
17. Una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un polieterpolialcohol base preparado según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-16.