

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 447**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

C08G 18/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2009 E 09015519 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2202256**

54 Título: **Poliolos de polímero que comprenden un poliol a base de aceite natural, espumas de poliuretano que comprenden dichos poliolos de polímero y procedimientos para su preparación**

30 Prioridad:

23.12.2008 US 317563

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

20.10.2017

73 Titular/es:

COVESTRO LLC (100.0%)

**1 Covestro Circle
Pittsburgh, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**ADKINS, RICK;
HAGER, STANLEY LEE;
NEAL, BRIAN L.;
REESE, JACK DR.;
ENGLAND, JIONG y
MOORE, MICAH N.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 638 447 T3

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

DESCRIPCIÓN

Poliolos de polímero que comprenden un polioliol a base de aceite natural, espumas de poliuretano que comprenden dichos poliolos de polímero y procedimientos para su preparación

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a poliolos de polímero que son el producto de polimerización por radicales libres de un polioliol base, al menos un monómero etilénicamente insaturado y, opcionalmente, un estabilizador preformado, en presencia de al menos un iniciador de polimerización por radicales libres y al menos un agente de transferencia de cadena, en el que el polioliol base comprende un aceite natural. Se describe asimismo un procedimiento para preparar dichos poliolos de polímero. La presente invención se refiere también a una espuma de poliuretano preparada a partir de dichos poliolos de polímero y a un procedimiento para la preparación de dichas espumas de poliuretano.

10 En la patente estadounidense 5.854.358, se describe la polimerización de monómeros en presencia de un polioliol y un producto de polioliol de aceite de ricino. Más concretamente, en este documento de referencia se describen dispersiones de copolímero de injerto de baja viscosidad, estables, preparadas por polimerización por radicales libres de una mezcla de reacción que comprende uno o más monómeros olefínicos, uno o más poliolos básicos y uno o más compuestos de hidroxilo que están modificados con aceite de ricino, en presencia de un catalizador de radicales libres. Estos compuestos de hidroxilo modificados con aceite de ricino tienen pesos moleculares de 6000 a 100.000 g/moles y funcionalidades de 2 a 6 y se preparan a partir de un exceso de aceite de ricino con un polioliol, de manera que la relación molar entre el aceite de ricino y los compuestos que contienen grupo hidroxilo es de 1,1:1 a 10:1. El uso de un exceso de aceite de ricino proporciona compuestos de hidroxilo modificados activos. Los pesos moleculares de estos compuestos de hidroxilo modificados pueden aumentarse añadiendo uno o más ácidos carboxílicos que sean al menos difuncionales o uno o más derivados de ácidos carboxílicos durante la reacción de modificación para proporcionar pesos moleculares de 7000 a 100.000 g/mol.

15 En el documento WO 2006/065345 se desvelan también poliolos de polímero y dispersiones de polímero preparadas a partir de materiales que contienen hidroxilo a base de aceite vegetal. Dichos poliolos de polímero tienen una fase continua polioliol y partículas de polímero dispersadas, en los que la fase continua polioliol incluye al menos un poliéster con contenido en hidroximetilo que se deriva de un ácido graso o un éster de ácido graso. En particular, estos poliolos de poliéster con contenido en hidroximetilo se preparan por reacción de un ácido graso con contenido en grupo hidroximetilo que tiene de 12 a 26 átomos de carbono, o un éster del mismo, con un alcohol o un compuesto iniciador amina que tiene un promedio de al menos un grupo hidroxilo o amina primaria/secundaria por molécula. El polioliol de poliéster de hidroximetilo contiene un promedio de al menos 1,3 unidades que se repiten derivadas del éster o ácido graso que contiene grupo hidroximetilo por el número total de grupos hidroxilo, amina primaria/secundaria en el compuesto iniciador y tiene un peso equivalente de al menos 400 a 15.000.

20 Las ventajas de la presente invención incluyen un procedimiento eficaz para producir poliolos de polímero de baja viscosidad y estables con un alto contenido renovable que pueden sustituir en gran medida los poliolos de polímero a base de petroquímicos para la fabricación de espumas de uretano de alta calidad. Esta sustitución puede contribuir a conservar las escasas reservas de petróleo y supone otros beneficios para el medioambiente, tales como un menor uso de energía y una reducción de las emisiones de dióxido de carbono. Dichos poliolos de polímero a base de aceite natural proporcionan otros medios de elevar el contenido renovable de espumas de poliuretano flexibles y semi-rígidas más allá de lo que podría ser posible a través del uso de poliolos base renovables solamente. Esto sería particularmente ventajoso para incorporar un contenido más renovable en espumas de firmeza superior con respecto a las que se producen normalmente con altos niveles de poliolos de polímero y bajas cantidades de poliolos base.

Sumario de la invención

25 La presente invención se refiere a poliolos de polímero que comprenden el producto de polimerización por radicales libres de:

(1) un polioliol base seleccionado del grupo que consiste en:

(c) uno o más poliolos que comprenden el producto de alcoxilación de uno o más aceites naturales que contienen de forma natural al menos un grupo hidroxilo con óxido de propileno y óxido de etileno;

30 (d) uno o más poliolos que comprenden el producto de alcoxilación de uno o más derivados hidroxilados de uno o más aceites naturales con uno o más óxidos de alquileo;

y

(e) mezclas de los mismos.

(2) al menos un monómero etilénicamente insaturado,

y

35 (3) un estabilizador preformado en presencia de

(4) al menos un iniciador de polimerización por radicales libres,

y, opcionalmente,
(5) uno o más agentes de transferencia de cadena

y en los que dicho poliol (1) (c) y dicho poliol (1) (d) son productos de alcoxilación preparados en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC).

5 La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento para preparar dichos polioles de polímero. Dicho procedimiento comprende (A) la polimerización por radicales libres (1) de un poliol base tal como se ha descrito, (2) al menos un monómero etilénicamente insaturado y, opcionalmente, (3) un estabilizador preformado, en presencia de (4) al menos un iniciador de polimerización por radicales libres y, opcionalmente, (5) uno o más agentes de transferencia de cadena.

10 La presente invención se refiere asimismo a una espuma de poliuretano que comprende el producto de reacción de (I) al menos un componente de poliisocianato con (II) un componente reactivo con isocianato que comprende el poliol de polímero descrito, en presencia de (III) al menos un agente de soplado y (IV) al menos un catalizador.

15 Por otra parte, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dichas espumas de poliuretano. Dicho procedimiento comprende la reacción de (I) al menos un componente poliisocianato con (II) un componente reactivo con isocianato que comprende el poliol de polímero antes descrito, en presencia de (III) al menos un agente de soplado y (IV) al menos un catalizador.

Descripción detallada de la invención

Tal como se utilizan en el presente documento, los siguientes términos tendrán los significados que se indican a continuación:

20 Tal como se utiliza en el presente documento, el índice de hidroxilo se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesario para completar la hidrólisis del derivado completamente ftalilado preparado a partir de un gramo de poliol. El índice de hidroxilo se puede definir también mediante la siguiente ecuación:

$$\text{OH} = (56,1 \times 1000)/p \text{ Eq.}$$

en la que:

25 OH: representa el índice de hidroxilo del poliol.
P Eq.: representa el peso equivalente promedio del poliol.

Tal como se utiliza en el presente documento, la funcionalidad del poliol representa la funcionalidad promedio del poliol, es decir, el número promedio de grupos hidroxilo por molécula.

30 Tal como se utiliza en el presente documento, el término peso molecular se refiere al peso molecular promedio en número, a no ser que se indique de otro modo.

35 El término "aceite natural" se define como un material de partida que no se deriva del petróleo, sino que es un material de partida derivado de una planta, incluyendo los frutos, las nueces y/o las semillas de las plantas, cualquier otro aceite vegetal de origen natural, grasas y/o aceites animales o cualquier otro aceite no derivado del petróleo. Dichos materiales de origen natural son amables para el medioambiente y son materiales con una base biológica. Siendo así, estos materiales de partida también se denominan frecuentemente materiales "biobase" o materiales de "aceite natural".

40 Los polioles, incluyendo los polioles base, preparados a partir de estas diversas fuentes distintas a petróleo, tal como se han identificado, suelen denominarse "polioles basados en fuentes renovables", "polioles biobase" o "biopolioles" y/o "polioles de aceite natural". Si bien algunos materiales de fuentes renovables, como el aceite de ricino, contienen grupos hidroxilo de origen natural, la mayoría de los aceites naturales se deben convertir en polioles que contienen hidroxilo a través de procedimientos químicos, tales como hidroxilación, epoxidación, ozonólisis, hidroformilación/hidrogenación u otros procedimientos adecuados.

La expresión "monómero etilénicamente insaturado" se refiere a la forma sin polimerizar simple de un compuesto químico que tiene un peso molecular relativamente bajo, p.ej., acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo y similares.

45 La expresión "monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres" se refiere a un monómero que contiene insaturación etilénica (>C = C<, es decir, dos átomos de carbono con enlace doble) con capacidad para reacción de polimerización de adición inducida por radicales libres.

50 El término estabilizador preformado se define como un producto intermedio obtenido por reacción de un macrómero que contiene insaturación reactiva (p.ej., acrilato, metacrilato, maleato, etc.) con monómeros (es decir, acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo, etc.), opcionalmente, en un agente de control de polímero, ACP, (es decir, metanol, isopropanol, tolueno, etilbenceno, etc.) y/o, opcionalmente, en un poliol, para dar un co-polímero (dispersión que tiene p.ej., un bajo contenido en sólidos (p.ej. <20 %), o injertos solubles, etc.).

El término "estabilidad" significa la capacidad de un material para mantener una forma estable, como pueda ser la capacidad para permanecer en solución o en suspensión.

La expresión "poliol de polímero" se refiere a las composiciones que se pueden producir por polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados disueltos o dispersos en un poliol en presencia de un catalizador de radicales libres para formar una dispersión estable de partículas de polímero en el poliol. Dichos polioles de polímero tienen la valiosa propiedad de impartir a las espumas de poliuretano y elastómeros producidos a partir de ellas, por ejemplo, unas propiedades de soporte de carga superiores que las que proporcionan los polioles sin modificar correspondientes.

Tal como se utiliza en el presente documento, la "viscosidad" es en centistokes (cSt) medida a 25°C en un viscosímetro Cannon Fenske u otro viscosímetro adecuado.

Entre los polioles adecuados que se pueden utilizar como el poliol base, es decir, componente (1), en la presente invención se incluyen los polioles base seleccionados del grupo que consiste en:

c) uno o más polioles que comprenden el producto de alcoxilación de uno o más aceites naturales que contienen de forma natural al menos un grupo hidroxilo con óxido de propileno y óxido de etileno;

(d) uno o más polioles que comprenden el producto de alcoxilación de uno o más derivados hidroxilados de uno o más aceites naturales con uno o más óxidos de alquileo;

y

(e) mezclas de los mismos.

y en los que dicho poliol (1)(c) y dicho poliol (1)(d) son productos de alcoxilación preparados en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC).

De acuerdo con la presente invención, también es posible utilizar (c) uno o más polioles que comprenden el producto de alcoxilación de uno o más polioles de aceite natural con óxido de propileno y óxidos de etileno el poliol base de los polioles de polímero nuevos en el presente documento. Dichos derivados alcoxilados de uno o más polioles de aceite natural tienen normalmente una funcionalidad hidroxilo superior o igual a uno, preferentemente, superior o igual a dos o, más preferentemente, superior o igual a 2,5, y un índice OH de 20 a 400 y, preferentemente, de 30 a 200. Estos derivados alcoxilados tienen normalmente un peso molecular superior o igual a 200, preferentemente, superior o igual a 700 y, más preferentemente, superior o igual a 1000. Los derivados alcoxilados tienen normalmente un peso molecular de menos de 20.000, preferentemente, menos de 10.000 y, más preferentemente, menos de 6000. Dichos derivados alcoxilados de uno o más aceites naturales pueden tener un peso molecular comprendido entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive, a no ser que se especifique de otra forma, p.ej., de superior o igual a 200 a menos de 20.000, preferentemente de superior o igual a 700 a menos de 10.000 y, más preferentemente, de superior o igual a 1000 a menos de 6000.

Estos derivados alcoxilados de un aceite natural se preparan por reacción de un poliol de aceite natural con un óxido de alquileo en presencia de catalizadores DMC, que son conocidos. Los catalizadores DMC preferentes y los procedimientos para su preparación se describen por ejemplo en la patente estadounidense 5.482.908. Asimismo, puede ser posible utilizar catalizadores alcalinos como KOH. Las aminas son también catalizadores adecuados para este procedimiento.

De acuerdo con la presente invención, estos derivados alcoxilados de un aceite natural se pueden preparar a través de los procedimientos que se describen por ejemplo en las solicitudes de patente publicadas estadounidenses 2006/0167125, 2006/0229375, 2007/0238798, 2007/0282117, 2008/0114086 y 2008/0139685.

Entre los aceites naturales adecuados para ser alcoxilados se incluyen tanto aceites naturales que contienen de forma natural al menos un grupo hidroxilo, como aceites naturales que no contienen de forma natural uno o más grupos hidroxilo, pero que han sido hidroxilados a través de un procedimiento adecuado para proporcionar uno o más grupos hidroxilo para alcoxilación. Los aceites naturales que contienen de forma natural al menos un grupo hidroxilo incluyen por ejemplo aceite de ricino, aceite de lesquerella, etc. Entre los ejemplos de dichos aceites naturales que están desprovistos de forma natural de uno o más grupos hidroxilo se incluyen, sin limitarse a ellos, aceite de soja, aceite de canola, aceite de nuez de cayú, aceite de girasol, aceite de maíz, aceite de linaza, aceite de semilla de amapola, aceite de semilla de algodón, aceite de tung, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de pescado, aceite de oliva, aceite de cártamo, aceite de colza, aceite de coco, etc.

De acuerdo con la presente invención, también es posible utilizar (d) uno o más polioles que comprenden el producto de alcoxilación de uno o más derivados hidroxilados de un aceite natural con uno o más óxidos de alquileo como poliol base de los polioles de polímero nuevos del presente documento. Dichos derivados alcoxilados de uno o más derivados hidroxilados de un aceite natural tienen normalmente una funcionalidad superior o igual a uno, preferentemente, superior o igual a dos y, más preferentemente, superior o igual a 2,5; y un índice OH de 20 a 400, y preferentemente, de 30 a 200; y un peso molecular superior o igual a 200, preferentemente, superior o igual a 700 y, más preferentemente, superior o igual a 1000. Los polioles que comprenden el producto de alcoxilación de uno o más derivados hidroxilados de un aceite natural con uno o más óxidos de alquileo también tienen normalmente un peso molecular de menos de 20.000, preferentemente, menos de 10.000 y, más preferentemente,

menos de 6000. En general, estos polioles pueden tener un peso molecular comprendido entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive, a no ser que se especifique lo contrario, p.ej. de superior o igual a 200 a menos de 20.000, preferentemente, de superior o igual a 700 a menos de 10.000 y, más preferentemente, de superior o igual a 1000 a menos de 6000.

5 Estos derivados alcoxilados de un derivado hidroxilado de un aceite natural se preparan por reacción de un derivado hidroxilado de un aceite natural con un óxido de alquileo en presencia de DMC. Entre los óxidos de alquileo adecuados se incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno o epíclorohidrina, etc., y mezclas de los mismos. Tal como se conoce en la técnica, los óxidos de alquileo se pueden utilizar simultáneamente o sucesivamente. Son preferentes óxido de etileno y/o óxido de propileno. De acuerdo con la
10 presente invención, se pueden preparar derivados alcoxilados de un derivado hidroxilado de un aceite natural adecuados a través de los procedimientos que se describen por ejemplo en las solicitudes de patente publicadas estadounidenses 2006/0167125, 2006/0229375, 2007/0238798, 2007/0282117, 2008/0114086 y 2008/0139685.

Por otra parte, se pueden utilizar mezclas de uno o más (c) y/o (d) como el poliol base de acuerdo con la presente invención. De acuerdo con la presente invención, el poliol base de los polioles de polímero contendrá normalmente una cantidad superior o igual a 5 % en peso, preferentemente, superior o igual a 10 % en peso y, más preferentemente, superior o igual a 20 % en peso del poliol de aceite natural que se ha descrito. El poliol base de estos polioles de polímero contendrá también normalmente un 100 % en peso o menos, preferentemente, 80 % en peso o menos y, más preferentemente, 60 % en peso o menos del poliol de aceite natural que se ha descrito. En general, el componente poliol base del presente documento puede contener una cantidad del poliol de aceite natural comprendida en cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive, a no ser que se especifique de otro modo, p.ej., de una cantidad superior o igual a 5 % a 100 % en peso, preferentemente, de una cantidad superior o igual a 10% a 80 % en peso o menos y, más preferentemente, de una cantidad superior o igual a 20 % a 60 % en peso o menos.

Asimismo, es posible que el poliol base contenga una porción de uno o más polioles poliéter, polioles poliéster, polioles polibutadieno, policaprolactonas, polioéteres, policarbonatos, poliacetales, etc. convencionales. Los detalles sobre la cantidad total del (los) poliol(es) de aceite natural presentes son los indicados anteriormente.

De acuerdo con la presente invención, los estabilizadores preformados son opcionales. No obstante, es preferente que esté presente un estabilizador preformado en los polioles del polímero y el procedimiento para preparar dichos polioles de polímero. Entre los estabilizadores preformados adecuados se incluyen por ejemplo los conocidos en la técnica e incluyen sin limitación los descritos en los documentos de referencia explicados en el presente documento. Los estabilizadores preformados preferentes incluyen los descritos por ejemplo en las patentes estadounidenses 4.148.840 (Shah), 5.196.476 (Simroth), 5.364.906 (Critchfield) 5.990.185 (Fogg), 6.013.731 (Holeschovsky y col), 6.455.603 (Fogg) y 7.179.882 (Adkins y col).

Los estabilizadores preformados adecuados del presente documento incluyen los llamados productos intermedios obtenidos por reacción de una macromolécula con uno o más monómeros (es decir, acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo, etc.) para dar un copolímero (dispersión que tiene un bajo contenido en sólidos, p.ej. < 25 % o injertos solubles, etc.). La macromolécula se puede obtener por unión de polioles de poliéter por acoplamiento con un material como poliisocianato, resina epoxídica, etc., o a través de otro medio para producir un poliol de alto peso molecular. La macromolécula contiene preferentemente insaturación reactiva y se prepara por lo general por
40 reacción del compuesto insaturado reactivo seleccionado con un poliol. La expresión "compuesto insaturado reactivo" se refiere a cualquier compuesto capaz de formar un aducto con un poliol, ya sea directa o indirectamente, y que tiene enlaces dobles carbono-carbono que son reactivos adecuadamente con el sistema de monómeros en particular que se esté utilizando. Más concretamente, son preferentes los compuestos que contienen insaturación alfa, beta. Entre los compuestos adecuados que satisfacen estos criterios se incluyen maleatos, fumaratos, acrilatos y metacrilatos. Aunque no sean compuestos alfa, beta insaturados, se pueden utilizar igualmente los aductos de poliol formados de vinil bencenos sustituidos, tales como clorometil estireno. Entre los ejemplos ilustrativos de compuestos alfa, beta insaturados adecuados que se pueden emplear para formar el estabilizador precursor se incluyen anhídrido maleico, ácido fumárico, fumaratos de dialquilo, maleatos de dialquilo, maleatos de glicol, fumaratos de glicol, metacrilato de isocianatoetilo, isocianato de 1,1-dimetil-m-isopropenilbencilo, metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, ácido acrílico y metacrílico y sus anhídridos, cloruro de metacroilo y metacrilato de glicidilo. El nivel de insaturación etilénica en el estabilizador precursor puede variar dentro de un amplio intervalo. Los niveles mínimos y máximos de insaturación están restringidos ambos por la estabilidad de dispersión que es capaz de impartir el estabilizador precursor a la composición de poliol de polímero. El nivel de insaturación específico utilizado dependerá además del peso molecular y la funcionalidad del poliol utilizado para preparar el
55 estabilizador precursor. Opcionalmente, pueden estar presentes también un diluyente, un agente de control de polímero o un agente de transferencia de cadena (es decir, un regulador del peso molecular).

Normalmente, el estabilizador preformado de la invención se deriva de:

- (a) una macromolécula, un macrómero u otro estabilizador precursor adecuado;
- (b) un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres, preferentemente acrilonitrilo, y al menos otro comonómero etilénicamente insaturado copolimerizable con él;

- (c) un iniciador de polimerización por radicales libres;
- (d) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena en el que (a), (b), y (c) son solubles, pero en los que el estabilizador preformado resultante es esencialmente insoluble; y /o
- (e) opcionalmente, uno o más polioles.

5 En general, la cantidad de los componentes sobre el porcentaje en peso de la formulación total para formar el estabilizador preformado es la siguiente:

- (a) de 10 a 40, más preferentemente, de 15 a 35;
- (b) de 10 a 30, más preferentemente, de 15 a 25;
- (c) de 0,1 a 2, más preferentemente de 0,1 a 2;
- 10 (d) de 30 a 80, más preferentemente, de 40 a 70;
- y
- (e) de 0 a 20, más preferentemente, de 0 a 10.

15 En las formulaciones antes propuestas para el estabilizador preformado, los % en peso de los componentes (a), (b), (c) y, opcionalmente, (d) y, opcionalmente (e) son en total el 100 % en peso del componente estabilizador preformado (3).

Los estabilizadores preformados adecuados para la presente invención incluyen los que comprenden el producto de polimerización por radicales libres de un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres y un aducto de un alcohol que tiene la fórmula promedio:



20 en la que A es una fracción orgánica polivalente, cuya valencia libre es ≥ 1 , R es el radical divalente que comprende una fracción de óxido de alqueno y X es una o más fracciones orgánicas que contienen insaturación reactiva, copolimerizable con A, e hidrógeno, siendo aproximadamente una de dichas X la fracción orgánica que contiene insaturación reactiva y el resto de las X es hidrógeno, en la que el aducto puede formar otro aducto con un poliisocianato orgánico.

25 Entre los compuestos adecuados para su uso como macromolécula, el macrómero o el estabilizador precursor (es decir, el componente (a) mencionado) incluye por ejemplo compuestos que contienen insaturación reactiva (p.ej. acrilato, metacrilato, maleato, fumarato, isopropenilfenilo, vinil sililo, etc.), obtenidos por reacción de compuestos que contienen insaturación reactivos con alcoholes que tienen la fórmula promedio $A(\text{OROX})_{\geq 1}$. Entre los ejemplos se incluyen, sin limitarse a ellos, anhídrido maleico, ácido fumárico, fumaratos de dialquilo, maleatos de dialquilo, maleatos de glicol, fumaratos de glicol, metacrilato de isocianatoetilo, metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, ácido acrílico y metacrílico y sus anhídridos, cloruro de metacrilato y metacrilato de glicidilo, vinil metoxisilano, etc.

35 El compuesto insaturado reactivo también puede ser el producto de reacción, por ejemplo, de metacrilato de hidroximetilo o hidroxietilo con un poliol por acoplamiento a través del uso de un poliisocianato orgánico, tal como se describe en la patente estadounidense 4.521.546, o por reacción con un mono-isocianato insaturado como, por ejemplo, isocianato de 1,1-dimetil-m-isopropenilbencilo, etc. Otros compuestos estabilizadores precursores adecuados se obtienen por reacción de un compuesto que contiene un átomo de silicio con un poliol de poliéter, tal como se describe en la patente estadounidense 4.883.832 (Cloetens y col).

40 Entre los compuestos adecuados utilizados como el componte (b) mencionado, se incluyen compuestos insaturados reactivos, en particular, aquellos que son polimerizables por radicales libres. Algunos ejemplos de compuestos adecuados se incluyen dienos conjugados alifáticos, monómeros aromáticos de monovinilideno, ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y ésteres de los mismos, amidas y nitrilos α,β -etilénicamente insaturados, ésteres vinilo, éteres vinílicos, vinil cetonas, haluros de vinilo y vinilideno y una amplia variedad de otros materiales etilénicamente insaturados que se pueden copolimerizar con el aducto monomérico o un monómero reactivo que se ha mencionado. Dichos monómeros son conocidos dentro de la química de los polioles de polímero. Son adecuados en este punto las mezclas de dos o más de dichos monómeros.

45 Entre los monómeros preferentes se incluyen monómeros aromáticos de monovinilideno, en particular, estireno, y nitrilos etilénicamente insaturados, en particular acrilonitrilo. En particular, se utiliza preferentemente acrilonitrilo con un comonómero y para mantener un mínimo de aproximadamente de 5 a 15 por ciento en peso de acrilonitrilo en el sistema. Generalmente es preferente estireno como comonómero, si bien se pueden emplear otros monómeros. Una mezcla de monómeros sobre todo preferente comprende acrilonitrilo y estireno. La proporción en peso de acrilonitrilo puede oscilar entre aproximadamente 20 y 80 por ciento en peso de la mezcla de comonómeros, más normalmente entre aproximadamente 25 y aproximadamente 55 por ciento en peso, y el estireno puede variar conforme a ello entre aproximadamente 80 y aproximadamente 20 por ciento en peso, más preferentemente, entre 75 y 45 por

50
55

Los iniciadores de la polimerización por radicales libres adecuados para su uso como componente (c) en los

estabilizadores preformados adecuados de la presente invención abarcan cualquier catalizador de radicales libres adecuado para el injerto de un polímero etilénicamente insaturado en un poliol. Entre los ejemplos de iniciadores de polimerización por radicales libres adecuados para la presente invención se incluyen iniciadores como, por ejemplo, peróxidos, incluyendo hidroperóxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos de alquilo y arilo, compuestos azo, etc. Dichos catalizadores son conocidos en la química de los polioles de polímero. También son útiles los catalizadores que tienen una semivida satisfactoria dentro de los intervalos de temperatura utilizados para formar el estabilizador preformado, es decir, la semivida deberá ser de aproximadamente un 25 por ciento o menos del tiempo de residencia en el reactor a una temperatura determinada.

Las concentraciones de catalizador adecuadas oscilan entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 2 % en peso, preferentemente entre aproximadamente 0,05 y 1 % en peso, siendo sobre todo preferente entre 0,05 y 0,3 % en peso, sobre la base del peso total de los componentes (es decir, 100 % en peso of los EPF). La concentración de catalizador en particular seleccionada será generalmente un valor óptimo teniendo en cuenta todos los factores, incluyendo el coste.

De acuerdo con la presente invención, es opcional un agente de control de polímero (d) en el que sean solubles los componentes (a), (b), y (c) del estabilizador preformado, pero en el que el componente estabilizador preformado resultante sea esencialmente insoluble. Cuando esté presente, puede consistir en un agente de control de polímero o una mezcla de agentes de control de polímero. Entre los compuestos adecuados para su uso como agentes de control de polímero de acuerdo con la presente invención, se incluyen diversos monoalcoholes (es decir alcoholes monohidroxilados), hidrocarburos aromáticos, éteres y otros líquidos. Los monoalcoholes son preferentes por la facilidad con la que pueden separarse de la composición. La elección del monoalcohol no es crucial de forma restringida, si bien no deberán formarse dos fases en las condiciones de reacción y será necesario que se pueda separar fácilmente del polímero/polialcohol final.

Los componentes de poliol adecuados como componente (e) en la presente invención incluyen normalmente el aducto de óxido de alqueno de A (OH)₃ antes descrito. Aunque el poliol utilizado como componente (e) puede abarcar los diversos polioles que se han descrito, incluyendo la clase de polioles más amplia que se describe en la patente estadounidense 4.242.249, en la columna 7, línea 39 a columna 9, línea 10, preferentemente, el componente de poliol (e) es el mismo poliol o un equivalente del poliol utilizado en la formación del precursor utilizado para preparar el estabilizador preformado (EPF). Normalmente, no es necesario separar el poliol.

Dado el número de componentes, la variabilidad de su concentración en la mezcla de alimentación y la variabilidad de las condiciones de operación de temperatura, presión y residencia, así como los períodos de reacción, es posible un gran abanico de posibilidades de selección sin dejar de conseguir los beneficios de la presente invención. Por lo tanto, conviene probar combinaciones en particular para confirmar el modo de operación más adecuado para producir un producto de poliol de polímero final en particular.

El procedimiento para producir el estabilizador preformado es similar al procedimiento para fabricar el poliol de polímero. El intervalo de temperatura no es crítico y puede variar entre aproximadamente 80 °C y aproximadamente 150 °C o tal vez más, siendo el intervalo preferente de 115°C a 125°C. El catalizador y la temperatura se deberán seleccionar para que el catalizador tenga una velocidad de descomposición razonable con respecto al tiempo de espera en el reactor para un reactor de flujo continuo o el tiempo de dosificación para un reactor semi-continuo.

Las condiciones de mezclado empleadas son las obtenidas utilizando un reactor de mezclado con retorno (p.ej., un matraz agitado o un autoclave agitado). Los reactores de este tipo mantienen la mezcla de reacción relativamente homogénea y evitan que se produzcan relaciones altas del monómero con respecto al macrómero localizadas como ocurre con los reactores tubulares, en los que se añade todo el monómero en la entrada del reactor.

El estabilizador preformado de la presente invención comprende dispersiones en el diluyente y cualquier monómero sin reaccionar en el que probablemente esté presente el estabilizador preformado como moléculas individuales o como grupos de moléculas en "micelas" o sobre la superficie de partículas de polímero pequeñas.

Entre los compuestos adecuados para su uso como monómeros etilénicamente insaturados, es decir, el componente (2), la presente invención incluye por ejemplo los monómeros etilénicamente insaturados conocidos por su utilidad en polioles de polímero. Entre los monómeros adecuados se incluyen por ejemplo dienos alifáticos conjugados como butadieno e isopreno; monómeros aromáticos de monovinilideno como estireno, α -metil-estireno, (t-butil)estireno, cloroestireno, cianoestireno y bromoestireno; ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y ésteres de los mismos, como ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de butilo, ácido itacónico, anhídrido maleico y similares; amidas y nitrilos α,β -etilénicamente insaturados como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetil acrilamida, N-(dimetilaminometil)acrilamida y similares; ésteres de vinilo como acetato de vinilo; ésteres vinílicos, vinil cetonas, haluros de vinilo y vinilideno así como una amplia variedad de otros materiales etilénicamente insaturados que son copolimerizables con el aducto monomérico o monómero reactivo mencionado. Debe entenderse que las mezclas de dos o más de los monómeros mencionados también son adecuadas para su empleo en la fabricación del estabilizador preformado. Entre los monómeros mencionados, son preferentes los monómeros aromáticos de monovinilideno, en particular estireno, y los nitrilos etilénicamente insaturados, en particular acrilonitrilo. De acuerdo con este aspecto de la presente

invención, preferentemente, estos monómeros etilénicamente insaturados incluyen estireno y sus derivados acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, cloruro de vinilideno, siendo particularmente preferentes los monómeros estireno y acrilonitrilo.

5 Preferentemente, el estireno y el acrilonitrilo se utilizan en cantidades suficientes para que la relación en peso entre estireno y acrilonitrilo (S:AN) sea de aproximadamente 80:20 a 40:60, más preferentemente de aproximadamente 75:25 a 60:40. Estas relaciones son adecuadas para polioles de polímero y los procedimientos para su preparación, independientemente de que comprendan o no los macrómeros etilénicamente insaturados o los estabilizadores preformados de la presente invención.

10 En general, la cantidad de monómero(s) etilénicamente insaturado(s) presentes en los polioles de polímero que comprenden un estabilizador preformado es aproximadamente 20 % en peso, preferentemente, al menos aproximadamente 30 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente 40 % en peso, siendo sobre todo preferente al menos aproximadamente 45 % en peso, sobre la base del 100 % en peso del poliol de polímero. La cantidad de monómero(s) etilénicamente insaturado(s) presente en los polioles de polímero es aproximadamente 65 % en peso o menos, preferentemente aproximadamente 60 % en peso o menos, más preferentemente 15 aproximadamente 59 % en peso o menos, siendo lo más preferente aproximadamente 58 % en peso o menos y siendo sobre todo particularmente preferente aproximadamente 55 % en peso o menos. Los polioles de polímero de la presente invención tienen normalmente un contenido en sólidos comprendido entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive, p.ej., de 20 % a 65 % en peso, preferentemente de 30 % a 60 % en peso, más preferentemente de 40 % a 59 % en peso, siendo los más preferente de 45 % a 58 % en peso, y siendo 20 sobre todo particularmente preferente de 45 % a 55 % en peso sobre la base del peso total del poliol de polímero.

Entre los iniciadores de radicales libres adecuados utilizados como componente (4) en la presente invención se incluyen por ejemplo aquellos que están aceptados como adecuados para polioles de polímero. Entre los ejemplos de iniciadores de polimerización por radicales libres adecuados para la presente invención se incluyen iniciadores como por ejemplo peróxidos, incluyendo hidroperóxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos de alquilo y arilo, 25 compuestos azo, etc. Algunos ejemplos específicos incluyen catalizadores como peróxido de hidrógeno, peróxido de di(t-butilo), acetato de t-butilperoxi dietilo, peroctoato de t-butilo, peroxi isobutirato de t-butilo, peroxi 3,5,5-trimetil hexanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peroxi pivalato de t-butilo, peroxi pivalato de t-amilo, peroxi-2-etil hexanoato de t-butilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azo bis-(2-metilbutironitrilo), etc.

30 Los iniciadores útiles también incluyen por ejemplo los catalizadores que tienen una semivida satisfactoria dentro del intervalo de temperaturas utilizadas para formar el poliol de polímero. Normalmente, la semi-vida del catalizador deberá ser aproximadamente 25% o menos del tiempo de residencia en el reactor en cualquier momento dado. Los iniciadores preferentes para esta porción de la invención incluyen peróxidos de acilo como peróxido de didecanoilo y peróxido de dilauroilo, peróxidos alquilo como peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, perpivalato de t-butilo, peroxi 35 pivalato de t-amilo, peroctoato de t -amilo, hexoato de 2,5-dimetilhexano-2,5-di-per-2-etilo, perneodecanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo y peroxi-2-etilhexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, y catalizadores azo como azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azo bis-(2-metoxil-butironitrilo) y mezclas de los mismos. Son sobre todo preferentes los peróxidos de acilo antes descritos y los catalizadores azo. Un iniciador particularmente preferente comprende azobis(isobutironitrilo).

40 Es particularmente preferente en la práctica de la invención el uso de catalizadores azo y los peróxidos de acilo antes mencionados de la fórmula indicada. Entre los peróxidos de acilo se incluyen los que tienen la ventaja única de llevar a efecto el grado de polimerización deseado sin elevar esencialmente la viscosidad del poliol de polímero con respecto a la obtenida con el catalizador azo. Esto potencia la capacidad de conseguir polioles de polímero sólidos superiores con una buena estabilidad de producto sin elevar la viscosidad del producto. Dichos peróxidos de 45 acilo se pueden utilizar en cantidades molares sustancialmente menores a las cantidades requeridas en el caso de utilizar otros catalizadores de radicales libres para formar los polioles de polímero.

En términos generales, los iniciadores de peróxido implican la formación de pocos o ningún producto secundario que pueda tener como resultado precipitados sólidos en la sección de refinado de una unidad de producción de poliol de polímero. Dichos productos secundarios sólidos se forman por lo general con iniciadores azo como por ejemplo, 50 AIBN, que forma TMSN (es decir, tetrametil succinonitrilo). Otros inconvenientes de los iniciadores azo incluyen la toxicidad de TMSN y la dificultad para separar TMSN del producto final (es decir, el poliol de polímero). Cuando las espumas se fabrican a partir de polioles de polímero que contienen un iniciador azo, pueden escapar residuos que posiblemente formen una película no deseable en las superficies cercanas, como puedan ser por ejemplo el interior de un parabrisas de automóvil. Otro problema es que la mayoría de los iniciadores de peróxido (incluyendo la mayor 55 parte de los peróxidos de acilo) elevan la viscosidad de los polioles de polímero resultantes. Sin embargo, este inconveniente se compensa por la eliminación de TMSN de los polioles de polímero resultantes. La cantidad de iniciador de radicales libres utilizada en el presente documento no es crítica y puede variar dentro de un amplio intervalo. Por lo general, la cantidad del iniciador oscila entre aproximadamente 0,01 y 2 % en peso, sobre la base del 100 % en peso del poliol de polímero final. El aumento de la concentración de catalizador tiene como resultado un aumento de la conversión de monómero hasta cierto punto, pero una vez pasado, los posteriores aumentos no 60 tienen como resultado un aumento sustancial de la conversión. La concentración de catalizador en particular

seleccionada será por lo general un valor óptimo teniendo en cuenta todos los factores, incluyendo el coste.

5 Por otra parte, el poliol de polímero y el procedimiento de preparación del poliol de polímero pueden comprender opcionalmente un agente de transferencia de cadena, es decir, el componente (5). El uso de agentes de transferencia de cadena y su naturaleza es conocida dentro de la técnica. Los agentes de transferencia de cadena también se denominan generalmente agentes de control de polímero (ACP), reguladores del peso molecular y/o moderadores de la reacción. Normalmente, los agentes de transferencia de cadena sirven para controlar el peso molecular del poliol de polímero.

10 Los agentes de transferencia de cadena adecuados y los procedimientos para su preparación son conocidos y se describen por ejemplo en las patentes estadounidenses 3.953.393, 4.119.586, 4.463.107, 5.324.774, 5.814.699 y 6.624.209. Cualquier agente de transferencia de cadena conocido puede ser adecuado en el presente documento, siempre y cuando no afecte negativamente en el rendimiento del poliol de polímero. Algunos ejemplos de materiales adecuados para su uso como agentes de transferencia de cadena incluyen compuestos como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, alcoholes alílicos, tolueno, etilbenceno, mercaptanos incluyendo, p.ej. dodecilmercaptano, octadecilmercaptano, etano tiol, tolueno tiol, etc., hidrocarburos halogenados, como p.ej., cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo, etc., aminas como dietilamina, trietilamina, éteres de enol, etc. Si se utiliza en la presente invención, un agente de transferencia de cadena está presente normalmente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 % en peso, más preferentemente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 8 % en peso, sobre la base del peso total del poliol de polímero (antes de la separación).

20 Los agentes de transferencia de cadena preferentes son etanol, isopropanol, terc-butanol, tolueno y etilbenceno.

25 Los polioles de polímero se producen preferentemente utilizando una relación baja del monómero con respecto al poliol que se mantiene en la mezcla de reacción durante todo el procedimiento. Esto se consigue empleando condiciones que proporcionan una rápida conversión del monómero en polímero. En la práctica, se mantiene una baja relación del monómero con respecto al poliol, en el caso de una operación semi-continua y continua, mediante el control de la temperatura y las condiciones de mezclado y, en el caso de una operación semi-continua, también con una adición lenta de los monómeros al poliol.

30 El intervalo de temperatura no es crítico y puede variar entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 140 °C o tal vez más, siendo el intervalo de preferencia de 115 °C a 125 °C. Tal como se ha señalado en el presente documento, el catalizador y la temperatura deberán seleccionarse para que el catalizador tenga una velocidad de descomposición razonable en relación con el tiempo de espera en el reactor para un reactor de flujo continuo o el tiempo de dosificación para un reactor semi-continuo.

35 Las condiciones de mezclado empleadas son las que se obtiene utilizando un reactor de mezclado con retorno (p.ej., un matraz agitado o autoclave agitado). Los reactores de este tipo mantienen la mezcla de reacción relativamente homogénea y evitan así relaciones altas de monómero con respecto al poliol localizadas, como es el caso con los reactores tubulares, reactores que se ponen en funcionamiento añadiendo todo el monómero en la entrada del reactor.

40 Los polioles de polímero de la presente invención comprenden dispersiones en las que las partículas de polímero (ya sean las mismas partículas individuales o aglomerados de partículas individuales) son de un tamaño relativamente pequeño y, en una realización preferente, tienen un tamaño promedio por peso por debajo de aproximadamente diez micrómetros. Sin embargo, cuando se utilice un alto contenido de estireno, las partículas tenderán a ser más grandes, si bien los polioles de polímero resultantes son muy útiles, en particular, cuando la aplicación de uso final requiere la menor decoloración posible.

45 Tras la polimerización, por lo general se separan del producto los constituyentes volátiles, en particular cualquier residuo de monómero, a través de los procedimientos habituales de destilación al vacío, opcionalmente, en una capa fina de un evaporador de película descendente. El producto desprovisto de monómero se puede utilizar como tal o se puede filtrar para eliminar cualquier partícula grande que pueda haberse creado.

50 En una realización preferente, pasará todo el producto (a saber, 100%) a través del filtro empleado en la prueba de obstaculización de la filtración (capacidad de filtración) a través de un filtro de 150 mallas tal como se describirá en los ejemplos. Esto asegura que los productos de poliol de polímero se puedan tratar con éxito en todos los tipos de sistemas de maquinaria relativamente sofisticados que se utilizan actualmente para la producción a gran escala de productos de poliuretano, incluyendo los que emplean mezclado de tipo impacto que requieren el uso de filtros que no pueden tolerar ninguna cantidad significativa de partículas relativamente grandes.

De acuerdo con la presente invención, los siguientes materiales y procedimientos son apropiados para la preparación de espumas de poliuretano a partir de los polioles de polímero que se han descrito.

55 Los poliisocianatos adecuados son conocidos entre las personas especializadas en la técnica e incluyen isocianatos sin modificar, poliisocianatos modificados y prepolímeros de isocianato. Dichos poliisocianatos orgánicos incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos del tipo descrito por ejemplo por W.

Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136. Entre los ejemplos de dichos isocianatos se incluyen los representados por la fórmula:



en la que n es un número de 2 a 5, preferentemente 2-3, y Q es un grupo hidrocarburo alifático que contiene 2-18, preferentemente 6-10, átomos de carbono; un grupo hidrocarburo cicloalifático que contiene 4-15, preferentemente 5-10, átomos de carbono; un grupo hidrocarburo aralifático que contiene 8-15, preferentemente 8-13, átomos de carbono; o un grupo hidrocarburo aromático que contiene 6-15, preferentemente 6-13, átomos de carbono.

Entre los ejemplos de isocianatos adecuados se incluyen diisocianato de etileno; diisocianato de 1,4-tetrametileno; diisocianato de 1,6-hexametileno; diisocianato de 1,12-dodecane; ciclobutano-1,3-diisocianato; ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato y mezclas de estos isómeros; 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona; p.ej., patente alemana 1.202.785 y patente estadounidense 3.401.190); diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno y mezclas de estos isómeros; dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato (MDI o HMDI hidrogenado); diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno; diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y mezclas de estos isómeros (TDI); difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato (MDI); naftilen-1,5-diisocianato; trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato; polifenil-polimetileno-poliisocianatos del tipo que se puede obtener por condensación de anilina con formaldehído seguido de fosgenación (MDI en bruto) que se describen por ejemplo en las patentes británicas GB 878.430 y GB 848.671; diisocianatos de norbornano como los descritos en la patente estadounidense 3.492.330; sulfonilisocianatos de m- y p-isocianatofenilo del tipo descrito en la patente estadounidense 3.454.606; poliisocianatos de arilo perclorados del tipo descrito por ejemplo en la patente estadounidense 3.227.138; poliisocianatos modificados que contienen grupos carbodiimida del tipo descrito en la patente estadounidense 3.152.162; poliisocianatos modificados que contienen grupos uretano del tipo descrito por ejemplo en las patentes estadounidenses 3.394.164 y 3,644,457; poliisocianatos modificados que contienen grupos alofanato del tipo descrito por ejemplo en los documentos GB 994.890, BE 761.616 y NL 7.102.524; poliisocianatos modificados que contienen grupos isocianurato del tipo descrito por ejemplo en la patente estadounidense 3.002.973, patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394 y las publicaciones de patente alemanas 1.919.034 y 2.004.048; poliisocianatos modificados que contienen grupos urea del tipo descrito en la patente alemana 1.230.778; poliisocianatos que contienen grupos biuret del tipo descrito por ejemplo en la patente alemana 1.101.394, patente estadounidense 3.124.605 y 3.201.372 y patente británica GB 889.050; poliisocianatos obtenidos por reacción de telomerización del tipo descrito por ejemplo en la patente estadounidense 3.654.106; poliisocianatos que contienen grupos éster del tipo descrito por ejemplo en los documentos GB 965.474 y GB 1.072.956, en la patente estadounidense 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688; productos de reacción de los isocianatos mencionados con acetales, tal como se describe en la patente alemana 1.072.385; y poliisocianatos que contienen grupos ácido graso poliméricos del tipo descrito en la patente estadounidense 3.455.883. También es posible utilizar residuos de destilación que contienen isocianato que se acumulan en la producción de isocianatos a escala comercial, opcionalmente, en solución con uno o más de los poliisocianatos mencionados. Las personas especializadas en la técnica reconocerán que es posible utilizar mezclas de los poliisocianatos descritos.

En general, preferentemente se utilizan poliisocianatos fácilmente disponibles como diisocianatos de 2,4- y 2,6-tolueno y mezclas de estos isómeros (TDI); polifenil-polimetileno-poliisocianatos del tipo obtenido por condensación de anilina con formaldehído seguido de fosgenación (MDI en bruto) y poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea, o grupos biuret (poliisocianatos modificados).

Se pueden emplear también prepolímeros terminados en isocianato para la preparación de las espumas flexibles de la presente invención. Los prepolímeros se pueden preparar haciendo reaccionar un exceso de poliisocianato orgánico o mezclas de los mismos con una cantidad menor de un compuesto con contenido en hidrógeno activo, tal como se determina en la conocida determinación de Zerewitinoff, tal como describe Kohler en "Journal of the American Chemical Society," 49, 3181 (1927). Estos compuestos y sus procedimientos de preparación son conocidos entre las personas especializadas en la técnica. El uso de uno cualquiera de los compuestos de hidrógeno activos específicos no es crítico; en la práctica de la presente invención, se puede emplear cualquiera de dichos compuestos.

De acuerdo con la presente invención, el componente reactivo con isocianato para las espumas de poliuretano en el presente documento comprende un polioli de polímero como el descrito. Resulta obvio que puede estar presente como una porción del componente reactivo con isocianato un componente polioli convencional, como por ejemplo, poliéteres, poliésteres, poliacetales, policarbonatos, poliéster éteres, carbonates de poliéster, politioéteres, poliamidas, poliesteramidas, poliéteres terminados en amine, polisiloxanos, polibutadienos y poliacetonas, polibutadienos, policaprolactonas, así como polioles de polímero convencionales, polioles PHD modificados y/o polioles PIPA modificados que no son polioles a base de aceite natural; y reticuladores de bajo peso molecular, extendedores de cadena y modificadores reactivos, etc. y mezclas de los mismos, etc. Asimismo, resulta obvio que los polioles de aceite natural, como los polioles base utilizados o descritos como adecuados para producir los polioles de polímero de la presente invención también se pueden añadir al componente reactivo con isocianato para aumentar el contenido renovable de las espumas. Lo polioles renovables que se añaden de esta manera no eliminan

la cantidad de polioli renovable requerida en el polioli base utilizado en la preparación del componente de polioli de polímero. De acuerdo con la presente invención, el componente reactivo con isocianato en el presente documento comprende preferentemente de 5 a 100 % en peso de un polioli de polímero de la presente invención (es decir un polioli de polímero en el que el polioli base comprende un polioli de aceite natural tal como se ha descrito anteriormente) y de 0 a 95 % en peso de un componente polioli convencional siendo la suma total 100 % en peso del componente reactivo con isocianato.

Entre los agentes de soplado adecuados para el componente (III) de las espumas de poliuretano del presente documento se incluyen, sin limitarse a ellos, compuestos como por ejemplo agua, dióxido de carbono, cloruro de metileno, acetona, fluorocarbonos, clorofluorocarbonos, hidrocloreofluorocarbonos, perfluorocarbonos e hidrocarburos con un bajo punto de ebullición. Algunos ejemplos de hidrocloreofluorocarbonos adecuados incluyen compuestos como 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141 b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b) y clorodifluoro-metano (HCFC-22); entre los hidrocloreofluorocarbonos adecuados se incluyen compuestos como 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa), 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) y 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano (HFC-356mffm); entre los hidrocarburos perfluorados adecuados se incluyen compuestos como perfluoropentano o perfluorohexano; y entre los hidrocarburos adecuados se incluyen compuestos como diversos isómeros de butano, pentano, ciclopentano, hexano o mezclas de los mismos. Agua y dióxido de carbono son agentes de soplado más preferentes, siendo sobre todo de preferencia agua.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad de agente de soplado utilizada es normalmente aquella que produce espumas que tienen la densidad que se describe en el presente documento. Tal como sabrán y entenderán las personas especializadas en la técnica, es necesario utilizar una mayor cantidad de agente de soplado para formar una espuma de más baja densidad, al tiempo que una espuma de densidad superior requiere una menor cantidad de agente de soplado. La cantidad de agente de soplado utilizada deberá producir normalmente espumas que tienen una densidad de aproximadamente 8 kg/m³ (0,5 pcf) o más, preferentemente aproximadamente 16,01 kg/m³ (1,0 pcf) o más, más preferentemente aproximadamente 19,22 kg/m³ (1,2 pcf) o más, siendo lo más preferente aproximadamente 25,02 kg/m³ (1,5 pcf) o más. Asimismo, la cantidad del agente de soplado utilizada deberá producir normalmente espumas que tengan una densidad inferior o igual a 320,36 kg/m³ (20 pcf), preferentemente inferior o igual a 160,18 kg/m³ (10 pcf) y, más preferentemente, inferior o igual a 128,14 kg/m³ (8 pcf) siendo lo más preferente inferior o igual a 80,09 kg/m³ (5 pcf). La cantidad de agente de soplado utilizada en la presente invención deberá producir una espuma con una densidad comprendida dentro de cualquier combinación de estos valores superiores o inferiores, inclusive, p.ej., de al menos aproximadamente 8 kg/m³ a aproximadamente 320,36 kg/m³ (de 0,5 a 20 pcf), preferentemente de aproximadamente 16,01 kg/m³ a aproximadamente 160,18 kg/m³ (1,0 a 10 pcf), más preferentemente de aproximadamente 19,22 kg/m³ a aproximadamente 128,14 kg/m³ (de 1,2 a 8 pcf), siendo lo más preferente de aproximadamente 24,02 kg/m³ a 80,09 kg/m³ (de 1,5 a aproximadamente 5 pcf).

Los catalizadores adecuados para la espuma de poliuretano de la presente invención incluyen por ejemplo compuestos de amina y compuestos organometálicos. Entre los ejemplos adecuados de dichos catalizadores se incluyen aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, pentametil-dietilentriamina y homólogos superiores (tal como se describe por ejemplo en los documentos DE-A 2.624.527 y 2.624.528), 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano, N-metil-N'-dimetil-aminoetilpiperazina, bis-(dimetilaminoalquil)piperazinas, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietil-bencilamina, adipato de bis-(N,N-dietilaminoetil), N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-3-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazole, aminas monocíclicas y bicíclicas junto con éteres de bis-(dialquilamino)alquilo, como éter 2,2-bis-(dimetilaminoetilíco).

Otros catalizadores adecuados que se pueden utilizar para producir las espumas de poliuretano de la invención incluyen por ejemplo compuestos organometálicos y, en particular, compuestos organoestaño. Los compuestos organoestaño que se pueden considerar útiles incluyen los compuestos organoestaño que contienen azufre. Dichos catalizadores incluyen por ejemplo mercaptida de di-n-octil estaño. Otros catalizadores de organoestaño adecuados incluyen preferentemente sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos como, por ejemplo, acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y/o laurato de estaño (II) y compuestos de estaño (IV) como, por ejemplo, óxido de dibutil estaño, dicloruro de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, maleato de dibutil estaño y/o diacetato de dioctil estaño.

Entre los aditivos adecuados que se pueden incluir opcionalmente en las formulaciones para formar el poliuretano de la presente invención se incluyen por ejemplo estabilizadores de espuma, otros catalizadores, reguladores celulares, inhibidores de la reacción, retardantes de llama, plastificantes, pigmentos, cargas, etc.

Los estabilizadores de espuma que se pueden considerar como preferentes para su uso en el procedimiento de la invención, se incluyen por ejemplo polisiloxanos, poliéter siloxanos y, preferentemente, aquellos que son insolubles o que tienen una baja solubilidad en agua. Este tipo de compuestos tienen por lo general una estructura en la que se unen los copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno a un radical poldimetilsiloxano. Dichos estabilizadores de espuma se describen por ejemplo en las patentes estadounidenses 2.834.748, 2.917.480 y 3.629.308. Se pueden emplear otros agentes superficialmente activos entre los que se incluyen los del tipo sin silicona.

Otros ejemplos de aditivos adecuados que se pueden incluir opcionalmente en las espumas de poliuretano flexibles

de la presente invención se pueden encontrar en Kunststoff-Handbuch, volumen VII, editado por Vieweg & Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Múnich 1993, 3ª Ed., pp. 104 a 127, por ejemplo.

5 Los ejemplos que se ofrecen a continuación ilustran con mayor detalle la preparación y uso de las composiciones de la presente invención. La invención, expuesta en la divulgación no está limitada ni en su ánimo ni en su ámbito con dichos ejemplos. Las personas especializadas en la técnica podrán comprender fácilmente que es posible introducir diversas variaciones conocidas de las condiciones y los procedimientos de los siguientes modos de preparación para obtener estas composiciones. A no ser que se señale de otro modo, todas las temperaturas son en grados Celsius y todas las partes y porcentajes son partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente.

Ejemplos

10 En los ejemplos prácticos de la presente invención, se utilizaron los compuestos y materiales que se indican a continuación.

Poliol A: Un aducto de óxido de propileno de sorbitol, que contiene 8 % de óxido de etileno con un índice de hidroxilo de 28.

15 Poliol Base A: Un aducto de óxido de propileno/óxido de etileno de aceite de ricino (Poliol base E) con un índice de hidroxilo de aproximadamente 52 y una viscosidad de 796 centistokes (cSt) a 25 °C, preparando mediante el uso de un catalizador complejo de cianuro de metal doble. Contenido de aceite renovable ~ 29%.

20 Poliol Base B: Un aducto de óxido de propileno/óxido de etileno de aceite de ricino (Poliol base E) con un índice de hidroxilo de aproximadamente 55 y una viscosidad de 703 centistokes (cSt) a 25 °C preparado mediante el uso de un catalizador complejo de cianuro de metal doble. Contenido de aceite renovable ~ 31 %.

25 Poliol Base C: Un aducto de óxido de propileno/óxido de etileno de aceite de ricino (Poliol base E) con un índice de hidroxilo de aproximadamente 107 y una viscosidad de 579 centistokes (cSt) a 25 °C preparado mediante el uso de un catalizador complejo de cianuro de metal doble. Contenido de aceite renovable ~ 59%.

Poliol Base D: Un aducto de óxido de propileno/óxido de etileno de aceite de ricino (Poliol base E) con un índice de hidroxilo de aproximadamente 133 y una viscosidad de 607 centistokes (cSt) a 25 °C preparado mediante el uso de un catalizador complejo de cianuro de metal doble. Contenido de aceite renovable ~ 74%

30 Poliol base E: Aceite de ricino con el nombre comercial DB®CASTOR OIL distribuido en el mercado por Caschem. Contenido de aceite renovable ~ 100%.

Poliol base F: Aceite de soja hidroxilado con el nombre comercial Vikol 1® distribuido en el mercado por Arkema con un índice de hidroxilo de 153. Contenido de aceite renovable ~ 100%.

35 Poliol base G: Aceite de soja (no-hidroxilado) con nombre comercial AR® Soybean Oil distribuido en el mercado por Cargill. Contenido de aceite renovable ~ 100%.

Poliol base H: Aceite de soja hidroxilado con nombre comercial Agrol® 3.0 distribuido en el mercado por BioBased Technologies con un índice de hidroxilo de 104. Contenido de aceite renovable ~ 100%.

40 Poliol base I: Un aducto de óxido de propileno/óxido de etileno de aceite de ricino (Poliol base E), R-3324, con un índice de hidroxilo de 56 y una viscosidad de 690 centistokes (cSt) a 25°C preparado mediante el uso de un catalizador complejo de cianuro de metal doble. Contenido de aceite renovable ~ 31%.

45 Poliol base J: Un aducto de óxido de propileno/óxido de etileno de aceite de ricino (Poliol base E) con un índice de hidroxilo de 32, un contenido en OH de 74 % en peso, y una viscosidad de 1755 cSt a 25 °C, preparado mediante el uso de un catalizador complejo de cianuro de metal doble. Contenido de aceite renovable ~ 18%

CTA: Isopropanol, un agente de transferencia de cadena

S:AN: Estireno:acrilonitrilo

50 TMI: isocianato de isopropenil dimetil bencilo (un isocianato alifático insaturado) disponible en el mercado como TMI® de Cytec Industries

TBPO: Peróxido de terc-butilo, un iniciador de polimerización por radicales libres distribuido en el mercado

por Pergan Marshall LLC.

AIBN: 2,2'-Azobisisobutironitrilo, un iniciador de polimerización por radicales libres distribuido en el mercado como VAZO 64 de E.I. Du Pont de Nemours and Co.

5 TAPP: Peroxi pivalato de terc-amilo, un iniciador de polimerización por radicales libres distribuido en el mercado por Degussa Initiators

Contenido de aceite renovable: En los polioles base A a J, se define como:

$$\frac{\text{peso del aceite renovable de partida}}{\text{peso de poliol base}} \times 100\%$$

10 Tal como se utiliza en la definición anterior, los ejemplos de aceites de partida renovales incluyen (pero sin limitarse solo a ellos) aceite de ricino, aceite de soja hidroxilado, etc.

Viscosidad: Se midieron las viscosidades con un viscosímetro Cannon-Fenske (cSt a 25 °C)

15 Obstaculización de la filtración (es decir, capacidad de filtración): Se determinó la capacidad de filtración diluyendo una parte en peso de la muestra (p.ej. 200 gramos) de poliol polímero con dos partes en peso de isopropanol anhidro (p.ej. 400 gramos) para eliminar cualquier limitación impuesta por la viscosidad y utilizando una cantidad fija de material en relación con el área transversal fija del tamiz (p.ej. 0,125 mm – 1 1/8 pulgadas de diámetro) de manera que las soluciones de poliol de polímero y e isopropanol pasaran completamente por gravedad a través de un filtro de 150 mallas. El tamiz de 150 mallas tiene una malla cuadrada con una apertura de malla promedio de 105 micrómetros y es un tamiz de malla cuadrada "Standard Tyler" 150.

PROCEDIMIENTO GENERAL DE PREPARACIÓN DE MACRÓMERO:

20 Macrómero A: Preparado por calentamiento de Polioliol A (100 partes), TMI (2 partes), y 100 ppm de catalizador de octoato estanoico a 75 °C durante 2 horas.

PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA PREPARACIÓN DEL ESTABILIZADOR PREFORMADO (EPF):

25 Se preparó el estabilizador preformado (EPF A) en un sistema de reacción en dos etapas que comprendió un reactor continuo de tanque agitado (SCRT) equipado con un impulsor y 4 tabiques deflectores (primera etapa) y un reactor de flujo-pistón (segunda etapa). El tiempo de residencia en cada reactor fue aproximadamente 60 minutos. Se bombearon los reactivos de forma continua en el reactor desde los tanques de dosificación a través de una mezcladora estática en línea y después a través de un tubo de dosificación hacia el reactor y se mezclaron a fondo. Se controló la temperatura de la mezcla de reacción a 120°C. El producto del reactor de la segunda etapa fluyó hacia fuera de forma continua a través de un regulador de presión diseñado para controlar la presión en cada etapa a 4,48 bar (65 psig). El producto, es decir, el estabilizador preformado, pasó a continuación a un refrigerador y hacia un depósito de acumulación. En la Tabla 1 se desvela la formulación del estabilizador preformado.

Composición del estabilizador preformado:

	EPF A
Tipo CTA	isopropanol
Concentración de CTA en el material de alimentación, % en peso	30 - 80%
Macrómero	Macrómero A
Concentración de macrómero en el material de alimentación, % en peso	10 - 40%
Concentración de monómeros en el material de alimentación, % en peso	10 - 30%
Concentración de TBPO, % en peso	0,1 - 2%

35 PREPARACIÓN DE POLIOLIOL DE POLÍMERO: (utilizado en los ejemplos 1-13)

40 Esta serie de ejemplos se refiere a la preparación de polioles de polímero. Se prepararon los polioles de polímero en un sistema de reacción en dos etapas que comprendió un reactor continuo de tanque agitado (CSRT) equipado con un impulsor y 4 tabiques deflectores (primera etapa) y un reactor de flujo-pistón (segunda etapa). El tiempo de residencia en cada reactor fue aproximadamente 60 minutos. Se bombearon los reactivos de forma continua con tanques de dosificación a través de una mezcladora estática en línea y, a continuación, a través de un tubo de dosificación hacia el reactor, y se mezcló a fondo. Se controló la temperatura de la mezcla de reacción a 115 °C o 120 °C. El producto del reactor de la segunda etapa fluyó hacia fuera de forma continua a través de un regulador de la presión diseñado para controlar la presión en cada etapa a 3,10 bar (45 psig). El producto, es decir el poliol de

polímero, pasó después a través de un refrigerador y hacia un depósito de acumulación. Se depuró al vacío el producto bruto para eliminar los volátiles. Se calculó el % en peso total del polímero en el producto a partir de las concentraciones de los monómeros medidas en el poliol de polímero en bruto antes de la separación. Se utilizó el estabilizador preformado (EPF A) para producir los ejemplos de la Tabla 1.

5

Tabla 1 A: Polioles de polímero 1-7 - Formulación y propiedades

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7
Producto PMPO							
Poliol base (% en peso)	A (55 %)	B (55 %)	C (55 %)	D (55 %)	E (60 %)	E (55 %)	F (55 %)
% en peso de sólidos	45 %	45 %	45 %	45 %	40 %	45 %	45 %
Relación peso S:AN	65,2: 34,8	65,2: 34,8	65,2: 34,8	65,2: 34,8	65,2: 34,8	65,2: 34,8	65,2: 34,8
Procedimiento PMPO							
EPF A ¹	8,33%	8,33%	8,33%	8,33%	12,5%	12,5%	8,33%
Total CTA ¹	5,0%	5,0%	5%	5%	7,5%	7,5%	5%
Iniciador AIBN ¹	0,32%	0,32%	0,32%				
Iniciador TAPP ¹				0,35%	0,53%	0,53%	0,35%
Propiedades de producto PMPO							
Viscosidad (cSt, 25 °C)	5659	4643	4364	4896	4465	6148	9197
Índice OH ²	29,2	53,8	59,03	79	101	104	84,13
Filtración 150 mallas	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
1: % en peso 2: Índice OH para el poliol de polímero 3: Índice OH calculado							

Tabla 1 B: Polioles de polímero 8-13 - Formulación y Propiedades

Ejemplo	8	9	10 ⁴	11	12	13
Producto PMPO						
Poliol base (% en peso)	50%E/50 %A (55%)	75%E/ 25%A (55%)	G (60%)	H (55%)	I (55%)	J (55%)
% en peso de sólidos	45 %	45%	40%	45%	45%	45%
Relación peso S:AN	65,2: 34,8	65,2: 34,8	65,2: 34,8	65,2:34,8	65,2:34,8	65,2:34,8
Procedimiento PMPO						
EPF A ¹	8,33 %	8,33 %	12,5 %	8,33%	8,33 %	8,33 %
Total CTA ¹	5 %	5 %	7,5 %	5 %	5 %	5 %
Iniciador AIBN ¹	0,32 %	0,32 %			0,32 %	0,32 %
Iniciador TAPP ¹			0,53 %	0,35 %		
Propiedades Producto PMPO						
Viscosidad (cSt, 25 °C)	5563	5287	77380	2566	3870	19432
Índice OH ²	65,53	84,03	NA	54,2	39	19,3
Filtración 150 mallas	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
1: % en peso 2: Índice OH para el poliol de polímero 3: Índice OH calculado 4: Ejemplo comparativo de aceite de soja no hidroxilado utilizado en lugar de poliol derivado de PAN						

En la preparación de espumas de poliuretano, se utilizaron también los siguientes materiales:

- 10 **PMPO A:** una mezcla de poliol de polímero disponible en el mercado que tiene un índice OH de 30 y un contenido en sólidos SAN total de 10 % en peso. El poliol base de este PMPO es un aducto de propileno y óxido de etileno de glicerina y sorbitol y tiene un Índice OH de aproximadamente 33,5, una funcionalidad nominal promedio de aproximadamente 4,0 y un contenido en hidroxilo primario de 80 a 90 % y no contiene poliol derivado de aceite renovable.
- 15 **PMPO B:** Una mezcla de poliol de polímero disponible en el mercado que tiene un índice OH de aproximadamente 28 y un contenido en sólidos SAN total de 44 % en peso. El poliol base de este

PMPO es un aducto de propileno y óxido de etileno de glicerina y tiene un Índice OH de aproximadamente 53, una funcionalidad nominal promedio de aproximadamente 3,0 y un contenido en hidroxilo de <10 % y no contiene poliol derivado de aceite renovable.

- 5 PMPO C: Un poliol de polímero disponible en el mercado que tiene un índice OH de 20 y un contenido en sólidos SAN total de 43 % en peso. El poliol base de este PMPO es un aducto de propileno y óxido de etileno de glicerina y tiene un Índice OH de aproximadamente 35, una funcionalidad nominal promedio de aproximadamente 3,0 y un contenido en hidroxilo primario de 83 a 90% y no contiene poliol derivado de aceite renovable.
- 10 Poliol B: Un poliéter poliol disponible en el mercado que tiene un índice OH de 650 y una funcionalidad 3, que es un aducto de óxido de propileno de glicerina. No contiene un poliol derivado de aceite renovable.
- 15 Poliol C: Un poliéter poliol disponible en el mercado que tiene un índice OH de aproximadamente 35, una funcionalidad nominal de aproximadamente 3,8 y un contenido en OH primario de 83 a 90 % en peso, que es un aducto de óxido de propileno/óxido de etileno de glicerina y sorbitol. No contiene poliol derivado de aceite renovable.
- TDI: diisocianato de tolueno que contiene aproximadamente 80 % en peso del 2,4-isómero y aproximadamente 20 % en peso del 2,6-isómero
- PMDI: Un poli(fenilisocianato) de polimetileno que tiene un contenido en grupo NCO grupo de aproximadamente 32 % en peso y una funcionalidad de aproximadamente 2,4
- 20 DEOA: dietanolamina, un reticulador de espuma/modificador de espuma distribuido en el mercado de Air Products
- DP-1022: 2-metil-1,3-propanodiol, un modificador de espuma (extendedor) que tiene un índice OH de aproximadamente 1240, distribuido en el mercado como NIAX Processing Additive DP-1022 de Momentive Performance Materials
- 25 NIAX U-2000: Un tensioactivo de silicona, distribuido en el mercado por Momentive Performance Materials como NIAX U-2000
- NIAX L 620: Un tensioactivo de silicona, distribuido en el mercado por Momentive Performance Materials como NIAX L 620
- 30 NIAX L 635: Un tensioactivo de silicona, distribuido en el mercado por Momentive Performance Materials como NIAX L 635
- DC 5043: Un tensioactivo de silicona, distribuido en el mercado por Air Products como DC 5043
- NIAX L-626: Un tensioactivo de silicona, distribuido en el mercado por Momentive Performance Materials como NIAX L-626
- 35 NIAX A-1: Un catalizador de amina, distribuido en el mercado por Momentive Performance Materials como NIAX A-1
- NIAX C-183: Una mezcla de catalizadores de amina, distribuido en el mercado por Momentive Performance Materials como NIAX C-183
- NIAX A-33: Un catalizador de amina, distribuido en el mercado por Momentive Performance Materials como NIAX A-33
- 40 DABCO T-9: Un catalizador de estaño (octoato estanoso), distribuido en el mercado por Air Products como DABCO T-9
- T-12D: Una solución al 25 % en peso de catalizador DABCO T-12 (dilaurato de dibutil estaño), distribuido por Air Products, en diisonilftalato (distribuido por Ashland Chemical)
- 45 Ortegol 501: Un aditivo de apertura de célula, distribuido en el mercado por Evonik Goldschmidt Corp. como Ortegol 501

FIREMASTER 550: un retardante, disponible en el mercado por Chemtura como FIREMASTER 550

Ejemplos: Se prepararon las espumas flexibles de subida libre y semi-rígidas en los Ejemplos 14-19 y 28-42 a través del siguiente procedimiento:

Se añadieron todos los ingredientes de formulación, excepto catalizador Dabco T-9 (cuando se usó) y el

componente de isocianato en un contenedor cilíndrico de 1.89 litros (medio galón) equipado con tabiques deflectores. Se mezcló el contenido a 2400 rpm durante 60 segundos con un agitador que tenía dos impulsores de turbina. A continuación, se desgasificó la mezcla durante 15 segundos. Se añadió en este momento catalizador Dabco T-9, cuando se utilizó. Después de la desgasificación, se mezcló el contenido a 2400 rpm durante 15 segundos, período durante el cual se añadió el componente de isocianato, quedando aproximadamente 7 segundos de mezclado. A continuación, se vertió la mezcla en una caja de cartón de 35,56 x 35,56 x 15,24 cm (14 x 14 x 6 pulgadas), donde se elevó libremente hasta completarse la reacción. Se empleó un tamaño de lote suficiente para dar una altura del bizcocho de ~22,86 cm (~9 pulgadas). Se curó el bizcocho recién preparado durante 5 minutos en un horno a 120 °C y después se dejó curar en condiciones ambientales durante un mínimo de 2 días. En las tablas 2B, 4B y 5 B se ofrecen las observaciones realizadas durante la formación de la espuma y el curado. A continuación, se recortaron los bizcochos curados a 30,48 x 30,48 x 10,16 cm (12 x 12 x 4 pulgadas) utilizando una sierra de cinta. Se acondicionaron estas muestras durante al menos 16 horas a una temperatura (~23 °C) y una humedad (~50 %) normales antes de realizar las pruebas para determinar las propiedades físicas y mecánicas.

Ejemplos: Se prepararon las espumas moldeadas de los Ejemplos 20 a 29 a través del siguiente procedimiento:

- 15 Se añadieron todos los ingredientes de formulación, a excepción del componente isocianato a un contenedor cilíndrico de 1.89 litros (medio galón) equipado con tabiques deflectores. Se mezcló el contenido a 3700 rpm durante 60 segundos con un agitador que tenía dos impulsores de turbina. A continuación, se desgasificó la mezcla durante 60 segundos. Se añadió el isocianato al contenedor y se mezcló el contenido durante 5 segundos. A continuación, se vertió la mezcla en un molde acondicionado previamente de 38,1 x 38,1 x 5,08 cm (15 x 15 x 2 pulgadas), precalentado a 65 °C, al mismo tiempo que se agitaba el contenedor de mezclado para asegurar que la cantidad requerida se transfería al molde. Se cerró el molde inmediatamente con abrazaderas y se selló. Se dejó que tuviera lugar la reacción de espuma durante el período de tiempo prescrito de 4 a 5 minutos antes del desmoldeo, tras lo cual se desmoleó la espuma. Se envejeció la espuma durante siete días a temperatura ambiente antes de medir las propiedades físicas y mecánicas.
- 20
- 25 Las propiedades físicas o mecánicas de las espumas moldeadas y de subida libre fueron medidas a través de los procedimientos normalizados por ASTM D3574-05, a no ser que se señale de otra forma a continuación. Se determinó la deformación remanente por compresión en húmedo (50 %) midiendo la altura de tres muestras de ensayo de 5,08 x 5,08 x 2,54 cm (2 x 2 x 1 pulgadas) por muestra, comprimiendo hasta un 50% de su altura, manteniendo durante 22 horas en estado comprimido a 50 °C y 95% de humedad relativa, extrayendo las muestras de ensayo de la estructura fija de compresión y dejando que las muestras de ensayo se recuperaran durante 30 minutos a temperatura ambiente, volviendo a medir la altura y determinando después el porcentaje de pérdida de altura promedio en relación con la altura original. Se midió el flujo del aire en una muestra de ensayo de 5,08 x 5,08 x 2,54 cm (2 x 2 x 1 pulgadas) utilizando un instrumento de porosidad de espuma AMSCOR modelo 1377.
- 30

Tabla 2A: Formulaciones de espuma flexible de subida libre para los ejemplos 14-19

Ejemplo	14*	15	16*	17	18	19
PMPO A	70	70			70	70
PMPO B	30		100			
PMPO Ej. 2		30				
PMPO Ej. 1				100		
PMPO Ej. 11					30	
Ejemplo	14*	15	16*	17	18	19
PMPO Ej. 12						30
Agua	2,4	2,4	2,3	2,3	2,4	2,4
Firemaster 550	2	2			2	2
DEOA	1,2	1,2			1,2	1,2
Niax U-2000	1,2	1,2			1,2	1,2
Niax L-620			0,45			
Niax L-635				0,64		
Niax A-1			0,03	0,03		
Niax C-183	0,2	0,2			0,2	0,2
Dabco T-9			0,1	0,175		
T-12D	0,16	0,16			0,18	0,1
TDI	32,86	32,95	30,57	30,78	34,16	33,11
Índice (100A/B)	107	107	115	115	107	107
Contenido PAN ¹ de polioli base	0	~21	0	~100	~21	~21
Contenido aceite renovable ² de polioli base	0	~6	0	~29	~16	~6
* Ejemplos comparativos.						
1: Contenido PAN (%) = 100 x peso de polioli derivado de renovable/peso total de polioli base.						
2: Contenido aceite renovable (%) = Contenido PAN x aceite renovable en contenido de PAN (%) / 100						

ES 2 638 447 T3

Tabla 2B: Tratamiento y Propiedades la espuma flexible de los Ejemplos 14-19

Ejemplo	14*	15	16*	17	18	19
Detalles de tratamiento:						
Tiempo de crema (s)	8	8	10	10	9	9
Otros	Buen soplado	Buen soplado	Buen soplado	Buen soplado	Buen tratamiento	Buen tratamiento
Detalles de ensayo						
Densidad kg/m ³ (lb/ft ³)	37,32 (2,33)	38,12 (2,38)	38,76 (2,42)	39,40 (2,46)	38,28 (2,39)	37,16 (2,32)
Resiliencia (%)	55	53	28	22	47	53
Flujo de aire m ³ /min (ft ³ /min)	0,04 (1,63)	0,03 (1,32)	33,31 (2,08)	0,05 (1,2)	0,04 (1,65)	0,03 (1,32)
Altura IFD cm (pulgadas)	10,13 (3,99)	10,13 (3,99)	10,33 (4,07)	10,41 (4,1)	10,13 (3,99)	10,16 (4,00)
IFD 25% kg/m ² (lb/50in ²)	540,80 (38,46)	578,20 (41,12)	1.864,68 (132,61)	2 066,74 (146,98)	439,41 (31,25)	479,91 (34,13)
IFD 65% kg/m ² (lb/50in ²)	1.217,01 (86,55)	1.299,69 (92,43)	3.811,48 (271,06)	4.671,05 (332,19)	1.008,06 (71,69)	1.075,13 (76,46)
IFD 25% retorno kg/m ² (lb/50in ²)	432,10 (30,73)	462,19 (32,87)	1.166,95 (82,99)	1.160,06 (82,50)	323,27 (22,99)	370,79 (26,37)
Valor de retorno a 25°C (%)	79,90	79,93	62,58	56,13	73,54	77,26
F.S. 65%/25%	2,25	2,25	2,04	2,26	2,29	2,24
Resistencia a la tracción bar (psi)	1,55 (22,54)	1,65 (24,06)	1,89 (27,46)	0,38 (5,62)	1,47 (21,38)	1,39 (20,19)
Elongación (%)	119,20	125,80	74,46	55,50	133,9	127,2
Ejemplo	14*	15	16*	17	18	19
Resistencia al desgarro N/mm (pli)	0,25 (1,45)	0,26 (1,52)	0,45 (2,62)	0,31 (1,79)	0,27 (1,56)	0,25 (1,47)
Deformación remanente por compresión 90% (Cd) (%)	5,65	6,65	6,87	13,30	7,94	5,56
HACS 75% (Cd) (%)	7,91	8,63	7,38	17,10	16,18	12,87
Curado en húmedo 50 % (Ct) (%)	11,24	17,38	5,52	17,33	17,55	14,53
Los Ejemplos 14 y 16 fueron ejemplos de control que se utilizaron 100% de poliols de polímero convencionales. Los Ejemplos 15, 17, 18 y 19 son representativos de la invención,						

Tabla 3A: Formulaciones de espuma flexible moldeada para los ejemplos 20-27

Ejemplo	20 *	21	22	23	24	25	26	27
PMPO C	53,5	27,5	27,5	27,5	27,5	53,5	27,5	27,5
Poliol C	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5
PMPO Ej. 13		26						
PMPO Ej. 3			26					
PMPO Ej. 4				26				
PMPO Ex. 7					26			
PMPO Ej. 6							26	
PMPO Ej. 5								26
Agua	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26
DEOA	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
DC 5043	1	1	1	1	1	1	1	1
Niax A-33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
Niax A-1	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
TDI	50,82	50,79	52,47	53,06	53,52	50,82	54,16	54,54
Índice (100A/B)	105	105	105	105	105	105	105	105
Contenido PAN ¹ de polioli Base	0	-19	-19	-19	-19	0	-19	-20
Contenido de aceite renovable ² de polioli base	0	-3	-8	-14	-19	0	-19	-20
* Ejemplo comparativo 1: Contenido PAN (%) = 100 x peso de polioli derivado renovable / peso total de polioli base 2: Contenido de aceite renovable (%) = Contenido PAN x aceite renovable en el contenido de PAN (%) / 100								

ES 2 638 447 T3

Tabla 3B: Tratamiento y Propiedades de espuma flexible moldeada de los Ejemplos 20-27

Ejemplo	20*	21	22	23	24	25	26	27
Detalles tratamiento								
Características	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Vacios bajo la superficie	Vacios bajo la superficie
Estructura celular	Fina (A)	Fina (A)						
Detalles de ensayo:								
Densidad kg/m ³ (lb/ft ³)	34,11 (2,13)	35,72 (2,23)	33,31 (2,08)	33,63 (2,10)	34,76 (2,17)	34,92 (2,18)	35,72 (2,23)	40,36 (2,52)
Resiliencia (%)	59,00	57,00	48	47	45,5	60,5	42,5	42
Flujo de aire m ³ /min (ft ³ /min)	0,07 (2,52)	0,03 (1,39)	0,05 (2,06)	0,06 (2,35)	0,04 (1,61)	0,06 (2,23)	0,03 (1,16)	0,02 (1,05)
Altura IFD cm (pulgadas)	9,67 (3,81)	9,82 (3,87)	9,88 (3,89)	9,90 (3,90)	9,77 (3,85)	9,75 (3,84)	10,38 (4,09)	9,93 (3,91)
IFD 25%, N/m ² (lb/50in ²)	703,06 (50)	731,19 (52)	773,37 (55)	773,37 (55)	899,92 (64)	689 (49)	899,92 (64)	899,92 (64)
IFD 50%, N/m ² (lb/50in ²)	1.279,58 (91)	1.237,40 (88)	1.490,50 (106)	1.504,56 (107)	1.701,42 (121)	1.265,52 (90)	1.743,61 (124)	1.715,48 (122)
IFD 65%, N/m ² (lb/50in ²)	1.996,71 (142)	1.842,04 (131)	2.292 (163)	2.334,19 (166)	2.587,29 (184)	1.982,65 (141)	2.699,78 (192)	2.643,54 (188)
Valor retorno a 25 °C (%)	70	71	61	58	54	71	54	53
F.S. 50%/25%	1,82	1,72	1,93	1,94	1,90	1,84	1,95	19,2
F.S. 65%/25%	2,83	2,54	2,96	3,01	2,89	2,88	3,02	2,96
Resistencia a la tracción bar (psi)	1,73 (25,19)	1,05 (15,25)	1,82 (26,46)	1,63 (23,78)	2 (29,15)	1,53 (22,29)	1,86 (27,00)	1,93 (28,12)
Elongación (%)	89,20	61,86	79,62	69,17	76,08	83,27	71,05	73,64
Resistencia al rasgado (pli)	0,27 (1,55)	0,30 (1,77)	0,28 (1,62)	0,27 (1,57)	0,26 (1,49)	0,27 (1,59)	0,30 (1,76)	0,30 (1,76)
Deformación remanente 90% (Cd) (%)	13,14	30,24	18,56	11,95	15,95	16,30	27,46	32,24
Pérdida HA Ld 50% (%)	1,35	0,10	-2,57	-2,90	-1,60	1,14	5,67	6,59
HACS 5) % (Cd) (%)	20,36	51,82	37,10	21,03	26,29	26,11	49,16	50,66
Curado en húmedo 50% (Ct) (%)	37,83	43,63	39,04	35,95	39,72	41,23	44,64	45,31
* Ejemplo comparativo								

Tabla 4A: Formulaciones de espuma semi-rígida para los ejemplos 28-34

Ejemplo	28*	29	30	31	32	33	34*
PMPO B	83						83
PMPO Ej. 5							
PMPO Ej. 6							
PMPO Ej.7					88,5		
PMPO Ej. 4				87			
PMPO Ej. 3		85	85				
PMPO Ej. 2						81	
Poliol B	15	15	15	13	11,5	19	15
Agua	3	3	3	3	3	3	3
DP-1022	2						2
Niax L-620	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
Niax L-635							
Niax L-626	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375
Ortegol 501	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ejemplo	28*	29	30	31	32	33	34*
Dabco T-9	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Niax A-1	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
PMDI	89,93	90,04	90,04	90,11	90,38	90,13	89,93

ES 2 638 447 T3

(continuación)

Ejemplo	28*	29	30	31	32	33	34*
Índice (100A/B)	115,5	115	115	115	115	115	115,5
Contenido PAN de polioli base	0	76	76	79	81	70	0
Contenido de aceite renovable ² de polioli base	0	45	45	58	81	22	0

* Ejemplo comparativo
 1: Contenido PAN (%) = 100 x peso de polioli derivado renovable /peso total de polioli base
 2: Contenido de aceite renovable (%) = Contenido PAN x aceite renovable en el contenido de PAN (%) / 100

Tabla 4B: Tratamiento y Propiedades de la espuma semi-rígida de los Ejemplos 28-34

Ejemplo	28*	29	30	31	32	33	34*
Detalles de tratamiento							
Tiempo de crema (s)	8	8	8	8	8	8	8
Asentamiento (%)	0,6	1,9	0,0	1,3	3,1	2,5	1,3
Estructura celular	Muy fina (AA)	Fina (A)	Fina (A)	Fina-media (AB)	Fina-media (AB)	Fina-media (AB)	fina-media (AB)
Detalles de la prueba:							
Densidad kg/m ³ (lb/ft ³)	41,64 (2,60)	41,48 (2,59)	40,36 (2,52)	37,48 (2,34)	36,20 (2,26)	42,60 (2,66)	39,72 (2,48)
Flujo de aire m ³ /s (ft ³ /min)	1,41 (0,03)	2,35 (0,05)	1,88 (0,04)	1,88 (0,04)	1,88 (0,04)	1,41 (0,03)	1,41 (0,03)
CFD 50% bar (psi)	0,96 (13,98)	0,75 (10,90)	0,99 (14,48)	0,89 (12,92)	1 (14,56)	0,73 (10,65)	0,82 (11,96)
Resistencia a la tracción bar (psi)	1,93 (28,10)	2,02 (29,40)	1,88 (27,40)	1,73 (25,10)	0,39 (5,70)	2,09 (30,40)	1,93 (28,00)
Elongación (%)	12,20	10,80	10,80	8,40	2,70	12,10	15,40

* Ejemplos comparativos

5

Tabla 5A: Formulaciones de espuma semi-rígida para los ejemplos 35-42

Ejemplo	35*	36	37	38	39	40	41	42*
PMPO B	80,7							80,7
PMPO Ej. 5					92,5			
PMPO Ej. 6						91		
PMPO Ej. 7							88,6	
PMPO Ej. 4			87					
PMPO Ej. 3		85						
PMPO Ej. 2				81				
Polioli B	19,3	15	13	19	7,5	9	11,4	19,3
Agua	3	3	3	3	3	3	3	3
DP-1022								
Niax L-620								
Niax L-635	1	1	1	1	1	1	1	1
Ejemplo	35*	36	37	38	39	40	41	42*
Niax L-626	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
Ortegol 501	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Dabco T-9	0,25	0,25	0,25	0,25	0,3	0,3	0,3	0,25
Niax A-1	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
PMDI	90,14	89,94	90,01	90,03	90,1	90,11	90,12	90,14
Índice (100A/B)	115	115	115	115	115	115	115	115
Contenido PAN ¹ del polioli base	0	76	79	70	88	85	82	0
Contenido de aceite renovable ² de polioli base	0	45	58	22	88	85	82	0

* Ejemplo comparativo
 1: Contenido PAN (%) = 100 x peso de polioli derivado renovable /peso total de polioli base
 2: Contenido de aceite renovable (%) = Contenido PAN x aceite renovable en el contenido de PAN (%) / 100

Tabla 5B: Tratamiento y Propiedades de espuma semi-rígida de los Ejemplos 35-42

Ejemplo	35*	36	37	38	39	40	41	42*
Detalles de tratamiento								
Tiempo de crema (s)	10	11	10	9	9	9	9	9
Asentamiento (%)	0,1	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	1,1	0,5
Estructura celular	Fina (A)							
Detalles de ensayo:								
Densidad kg/m ³ (lb/ft ³)	37,80 (2,36)	41,16 (2,57)	39,72 (2,48)	32,35 (2,02)	39,88 (2,49)	39,08 (2,44)	35,24 (2,20)	38,92 (2,43)
Flujo de aire m ³ /s (ft ³ /min)	1,41 (0,03)	1,41 (0,03)	1,88 (0,04)	1,41 (0,03)	1,88 (0,04)	1,41 (0,03)	5,66 (0,12)	1,41 (0,03)
CFD 50%, bar (psi)	0,68 (9,89)	0,92 (13,35)	0,88 (12,81)	0,59 (8,61)	0,77 (11,28)	0,77 (11,18)	0,72 (10,49)	0,66 (9,70)
Resistencia a la tracción, bar (psi)	0,82 (11,90)	0,97 (14,10)	1,17 (17,10)	1,28 (18,70)	1,51 (22,00)	1,53 (22,30)	0,068 (1,00)	0,86 (12,50)
Elongación (%)	9,70	8,60	9,70	10,50	7,80	12,20	0,70	7,70
*Ejemplos comparativos								

En las tablas 3B, 4B y 5B, las notaciones para el tamaño de célula se definen además del siguiente modo:

- 5 AA representa un tamaño de partícula muy fino
 A representa un tamaño de partícula fino
 AB representa un tamaño de partícula fino-intermedio

Los Ejemplos 20, 28, 34, 35 y 42 fueron ejemplos de control en los que se utilizó un 100% de polioles de polímero convencionales, los Ejemplos 21-27, 29-33 y 36-41 son representativos de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un polioliol de polímero que comprende el producto de reacción de polimerización por radicales libres de:

(1) un polioliol base seleccionado del grupo que consiste en:

- (c) uno o más polioles que comprenden el producto de alcoxilación de uno o más aceites naturales que contienen de forma natural al menos un grupo hidroxilo con óxido de propileno y óxido de etileno;
- (d) uno o más polioles que comprenden el producto de alcoxilación de uno o más derivados hidroxilados de uno o más aceites naturales con uno o más óxidos de alquileo;
- y
- (e) mezclas de los mismos.

(2) al menos un monómero etilénicamente insaturado,

y

(3) un estabilizador preformado en presencia de

(4) un iniciador de polimerización por radicales libres, y, opcionalmente,

(5) un agente de transferencia de cadena,

y en el que dicho polioliol (1)(c) y dicho polioliol (1)(d) son productos de alcoxilación preparados en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC).

2. El polioliol de polímero de la reivindicación 1, en el que dicho polioliol base comprende adicionalmente uno o más componentes polioliol convencionales seleccionados del grupo que consiste en polioles poliéter, polioles poliéster y mezclas de los mismos.

3. El polioliol de polímero de la reivindicación 1, en el que dicho aceite natural de (1)(d) no contiene de forma natural uno o más grupos hidroxilo antes de ser hidroxilado.

4. El polioliol de polímero de la reivindicación 1, en el que dicho polioliol (1)(c) comprende un producto de alcoxilación de aceite de ricino.

5. El polioliol de polímero de la reivindicación 1, en el que dicho polioliol (1)(d) comprende un producto de alcoxilación de un derivado hidroxilado de aceite de soja.

6. El polioliol de polímero de la reivindicación 1, en el que (3) dicho estabilizador preformado está desprovisto de aceites naturales y/o derivados de los mismos.

7. El polioliol de polímero de la reivindicación 1, en el que el contenido en sólidos es al menos el 20 % en peso, en base al peso total del polioliol de polímero.

8. El polioliol de polímero de la reivindicación 1, en el que el contenido en sólidos es al menos el 30 % en peso, en base al peso total del polioliol de polímero.

9. El polioliol de polímero de la reivindicación 1, en el que (2) dicho al menos un monómero etilénicamente insaturado comprende una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 80:20 a 40:60.

10. Un procedimiento de preparación de un polioliol de polímero que comprende:

(A) la polimerización por radicales libres de:

(1) un polioliol base seleccionado del grupo que consiste en:

- (c) uno o más polioles que comprenden el producto de alcoxilación de uno o más aceites naturales con óxido de propileno y óxido de etileno;
- (d) uno o más polioles que comprenden el producto de alcoxilación de uno o más derivados hidroxilados de uno o más aceites naturales con uno o más óxidos de alquileo;
- y
- (e) mezclas de los mismos.

(2) al menos un monómero etilénicamente insaturado,

y

(3) un estabilizador preformado en presencia de

(4) un iniciador de polimerización por radicales libres, y, opcionalmente,

(5) un agente de transferencia de cadena,

- y en el que dicho polioliol (1)(c) y dicho polioliol (1)(d) son productos de alcoxilación preparados en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC).
- 5 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho polioliol base comprende adicionalmente uno o más componentes polioliol convencionales seleccionados del grupo que consiste en polioliol poliéter, polioliol poliéster y mezclas de los mismos.
12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho aceite natural de (1)(d) no contiene de forma natural uno o más grupos hidroxilo antes de ser hidroxilado.
13. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho polioliol (1)(c) comprende un producto de alcoxilación de aceite de ricino.
- 10 14. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho polioliol (1)(d) comprende un producto de alcoxilación de un derivado hidroxilado de aceite de soja.
- 15 15. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que (3) dicho estabilizador preformado está desprovisto de aceites naturales y/o derivados de los mismos.
16. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el contenido en sólidos es al menos el 20 % en peso, en base al peso total del polioliol de polímero.
17. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el contenido en sólidos es al menos el 30 % en peso, en base al peso total del polioliol de polímero.
18. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que (2) dicho al menos un monómero etilénicamente insaturado comprende una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 80:20 a 40:60.
- 20 19. Una espuma de poliuretano que comprende el producto de reacción de:
- (I) al menos un componente de poliisocianato,
 - con
 - (II) al menos un componente reactivo con isocianato que comprende el polioliol de polímero de la reivindicación 1,
 - en presencia de

25 (III) al menos un agente de soplado

 - y
 - (IV) al menos un catalizador.
20. La espuma de poliuretano de la reivindicación 19, en la que (II) dicho componente reactivo con isocianato comprende además al menos un componente polioliol convencional seleccionado del grupo que consiste en polioliol poliéter, polioliol poliéster y mezclas de los mismos.
- 30 21. Un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano que comprende la reacción de:
- (I) al menos un componente de poliisocianato,
 - con
 - (II) al menos un componente reactivo con isocianato que comprende el polioliol de polímero de la reivindicación 1,
 - en presencia de

35 (III) al menos un agente de soplado

 - y
 - (IV) al menos un catalizador.
22. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que (II) dicho componente reactivo con isocianato comprende adicionalmente al menos un componente polioliol convencional seleccionado del grupo que consiste en polioliol poliéter, polioliol poliéster y mezclas de los mismos.
- 40 23. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que la espuma se produce a través de un procedimiento de subida libre.
24. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que la espuma se produce en un molde cerrado.
- 45 25. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que la espuma es una espuma flexible que tiene una elongación de al menos el 50 %.