

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 523**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2012 PCT/US2012/037077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12154820**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2012 E 12721152 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2707406**

54 Título: **Procedimiento de siembra para la fabricación de polioles modificados con polímero**

30 Prioridad:

**09.05.2011 US 201161483798 P**

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

**20.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CASATI, FRANCOIS M.;  
COOKSON, PAUL y  
VAN DER WAL, HANNO R.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 655 523 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de siembra para la fabricación de polioles modificados con polímero

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

5 Las espumas de poliuretano se producen mediante la reacción de poliisocianatos y polioles en presencia de un agente de soplado. Con el fin de mejorar las propiedades de soporte de carga y otras propiedades de la espuma, se han desarrollado los denominados productos de polioliol polimérico. Un tipo común de polioliol polimérico es una dispersión de partículas de polímero de vinilo en un polioliol. Los ejemplos de polioles de partículas de polímeros de vinilo incluyen los denominados polioles "SAN", que son dispersiones de estireno-acrilonitrilo. Otros tipos comunes de polioles poliméricos son los denominados polioles "PHD" (dispersiones de partículas de poliurea) y los denominados polioles "PIPA" (poliadición de poliisocianato) (dispersiones de partículas de poliuretano y/o poliuretano-urea). Las partículas de PIPA y PHD pueden producirse introduciendo el coagente reaccionante o coagentes reaccionantes apropiados en un polioliol o mezcla de polioles y haciendo reaccionar el (los) coagente(s) reaccionante(s) con un poliisocianato para polimerizar el (los) coagente(s) reaccionante(s). Sin embargo, los polioles poliméricos resultantes pueden tener una alta viscosidad a altas concentraciones de partículas.

15 Por lo tanto, existe la necesidad de un aditivo de siembra para ayudar a producir polioles poliméricos de alto contenido de sólidos que tengan bajas viscosidades y buena estabilidad durante el almacenamiento.

El documento EP0418039 describe una dispersión de poliuretano o poliuria haciendo reaccionar coagentes reaccionantes con un poliisocianato en presencia de una dispersión de poliuretano o poliurea.

20 El documento WO94/2055 describe un procedimiento de polimerización de una olamina con un poliisocianato en presencia de un polioliol y un estabilizador.

25 Las realizaciones de la invención proporcionan aditivos de siembra para ayudar a producir polioles poliméricos de alto contenido de sólidos que tienen bajas viscosidades. El aditivo de siembra puede ser un sólido a temperatura ambiente y no participa en la reacción química, es decir, no es reactivo con isocianatos, para no interferir con la formación del polioliol polimérico, sino que actúa únicamente como una siembra física para la formación de las partículas *in situ* en el polioliol portador.

30 En una realización, se proporciona un método para producir un polioliol polimérico. El método incluye proporcionar al menos una primera composición que incluye al menos un polioliol, al menos una población de semillas no reactivas con isocianato, y al menos uno de un coagente reaccionante que tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno. Al menos una población de semillas no reactivas con isocianato incluye menos de aproximadamente el 5 % en peso del peso total de la primera composición, y la población de semillas tiene un diámetro de partícula máximo de menos de 10  $\mu\text{m}$ . La primera composición se combina con al menos un poliisocianato con mezclamiento para formar al menos una de una población de partículas de poliurea, poliuretano y poliuretano-urea dispersada en la primera composición, en donde al menos el 90 % en peso de la población de partículas tiene un diámetro de partícula de menos de 100  $\mu\text{m}$ .

35 En otra realización, un polioliol polimérico es un producto de reacción de un sistema de reacción, y el sistema de reacción incluye al menos una primera composición que incluye al menos un polioliol, al menos una población de semillas no reactivas con isocianato, y al menos uno de un coagente reaccionante que tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno. Al menos una población de semillas no reactivas con isocianato incluye menos de aproximadamente el 5 % en peso del peso total de la primera composición. El sistema de reacción incluye además al menos un poliisocianato. El polioliol polimérico tiene una población de partículas en la que al menos el 90 % en peso de la población de partículas tiene un diámetro de partícula máximo de menos de 100  $\mu\text{m}$ .

#### Descripción de realizaciones de la invención

45 Las realizaciones de la presente invención proporcionan una mezcla de polioles poliméricos que incluye partículas de PIPA y/o PHD que se han formado *in situ* en la mezcla de polioles en presencia de partículas de siembra no reactivas con isocianato. La mezcla de polioles poliméricos puede tener un contenido de sólidos de entre aproximadamente el 15 % y aproximadamente el 40 % del peso de la mezcla de polioles poliméricos. Tal alto contenido de sólidos se puede obtener manteniendo pequeñas partículas. Por ejemplo, en una realización, al menos el 90 % en volumen de las partículas tiene diámetros de partícula de menos de 10  $\mu\text{m}$ .

50 La mezcla de polioles puede incluir cualquier tipo de polioliol que se conozca en la técnica e incluye los descritos en la presente memoria y cualquier otro polioliol comercialmente disponible. También pueden usarse mezclas de uno o más polioles para producir los polioles poliméricos según la presente invención.

55 Los polioles representativos incluyen poliéter polioles, poliéster polioles, resinas de acetal con grupos polihidroxi terminales, aminas con hidroxilo terminal. Los polioles alternativos que se pueden usar incluyen polioles a base de poli(carbonato de alquilenos) y polioles a base de polifosfato. Se prefieren polioles preparados añadiendo un óxido de

alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos, a un iniciador que tiene de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno activos. La catálisis para esta polimerización puede ser aniónica o catiónica, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro o un catalizador de complejo de cianuro metálico doble (DMC) tal como hexacianocobaltato de zinc o compuesto de fosfazenio cuaternario.

Ejemplos de moléculas de iniciador adecuadas son agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico y polihídricos, en particular alcoholes dihidricos a octohídricos o dialquilenglicoles.

Ejemplos de iniciadores de polioli incluyen, por ejemplo, etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, neopentilglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilopropano glicerol; 1,6-hexanodiol; 2,5-hexanodiol; 1,4-butanodiol; 1,4-ciclohexanodiol; etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deceno; alcohol de dimerol (diol de 36 carbonos disponible en Henkel Corporation); aceite de ricino; aceite de semillas epoxidado; bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol y una combinación de los mismos.

Los polioles pueden ser, por ejemplo, homopolímeros de poli(óxido de propileno), copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno en los que el contenido de poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente el 30 % en peso, polímeros de poli(óxido de propileno) taponado con óxido de etileno y copolímeros aleatorios taponados con óxido de etileno de óxido de propileno y óxido de etileno. Para aplicaciones de espuma en bloques, tales poliéteres preferiblemente contienen 2-5, especialmente 2-4, y preferiblemente de 2-3, principalmente grupos hidroxilo secundarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400 a aproximadamente 3.000, especialmente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.750. Para aplicaciones de bloques de alta resiliencia y espuma moldeada, tales poliéteres contienen preferiblemente 2-6, especialmente 2-4, grupos hidroxilo principalmente primarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 3.000, especialmente de aproximadamente 1.200 a aproximadamente 2.000. Cuando se usan mezclas de polioles, la funcionalidad media nominal (número de grupos hidroxilo por molécula) estará preferiblemente en los intervalos especificados anteriormente. Para espumas viscoelásticas, también se usan polioles de cadena más corta con índices de hidroxilo superiores a 150. Para la producción de espumas semirrígidas, se prefiere usar un polioli trifuncional con un índice de hidroxilo de 30 a 80.

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

La mezcla de polioles se siembra con una pequeña cantidad de partículas no reactivas de isocianato suspendidas, que no muestran reacción química cuando se combinan con un isocianato. Los ejemplos de partículas no reactivas con isocianato incluyen PVC, polietileno, polipropileno o partículas de polímero de vinilo y minerales inorgánicos tales como sílice de combustión, trihidrato de aluminio, dióxido de titanio, carbonato de calcio o sulfato de bario. Las partículas de polímero de vinilo incluyen partículas de acrilonitrilo, poliestireno, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo y estireno-acrilonitrilo. La mezcla de polioles puede incluir entre aproximadamente el 0,02 % en peso y aproximadamente el 5 % en peso de las partículas de siembra en base al peso total de la mezcla de polioles. Todos los valores individuales y subintervalos entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente el 5,0 % se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido de sólidos puede ser desde un límite inferior de 0,02, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,6, 0,67, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 o 4 a un límite superior de 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,6, 0,67, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 0,95, 1,5, 2, 2,5, 3, 4 o 5 % del peso de la mezcla de polioles.

Para producir una dispersión de partículas de polímero de vinilo, uno o más monómeros etilénicamente insaturados y al menos un estabilizador, ambos como se describe más completamente a continuación, se dispersan en la fase de polioli. En general, la polimerización se lleva a cabo formando una mezcla agitada del monómero en la fase continua, y sometiendo la mezcla a condiciones suficientes para polimerizar el monómero para formar partículas dispersas de polímero. Las condiciones adecuadas para llevar a cabo tales polimerizaciones son bien conocidas y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2006/065345 y WO 2008/005708.

Los monómeros etilénicamente insaturados adecuados son aquellos que son polimerizables a una temperatura a la que la fase continua no se degrada significativamente (como a una temperatura inferior a 150 °C, especialmente inferior a 130 °C) y que tienen baja solubilidad en la mezcla de polioles cuando se polimerizan. Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen dienos conjugados alifáticos tales como butadieno; compuestos aromáticos de monovinilideno tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, vinilnaftaleno y otros estirenos sustituidos de forma inerte; ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y ésteres tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de 2-hidroxietilo; nitrilos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente

insaturados tales como acrilonitrilo; acrilamida; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo; vinil éteres; vinil cetonas; haluros de vinilo y vinilideno y similares. De estos, se prefieren los compuestos monovinil-aromáticos y los nitrilos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados. El estireno y el acrilonitrilo son monómeros preferidos. Se pueden preferir mezclas de estireno y acrilonitrilo (SAN), especialmente mezclas en las que el estireno constituye de aproximadamente el 25 % al 95 %, especialmente de aproximadamente el 50 % al 75 %, del peso de la mezcla de monómeros.

Una clase de estabilizadores para producir partículas de polímero de vinilo incluye macrómeros que son compatibles con la mezcla de polioles (es decir, forman una mezcla de una sola fase con la mezcla de polioles en las proporciones relativas que estén presentes) y que contienen insaturación etilénica polimerizable. Los macrómeros pueden incluir una porción de poliéter, que típicamente es un polímero de óxido de propileno y/u óxido de etileno. El polímero está taponado con un agente de taponamiento difuncional que tiene un grupo reactivo con hidroxilo e insaturación etilénica. Los ejemplos de tales agentes de taponamiento incluyen isocianatos, ácidos carboxílicos, haluros de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico y compuestos epoxídicos que tienen insaturación etilénica, y silanos reactivos con hidroxilo tales como viniltrimetoxisilano. El macrómero puede tener un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 2.000-50.000, preferiblemente de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 15.000. El macrómero puede contener un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 o más grupos hidroxilo/molécula. Un macrómero de particular interés tiene un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 8.000 a 15.000 y un promedio de no más de 1,0 grupo hidroxilo/molécula. Otro macrómero de particular interés tiene un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 8.000 a 15.000 y un promedio de 3-7 grupos hidroxilo/molécula.

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

Las partículas de polímero de vinilo se pueden preparar combinando el (los) monómero(s), el estabilizador y la mezcla de polioles con agitación para formar una mezcla, y sometiendo la mezcla a condiciones de polimerización. Es posible agregar todos los componentes al recipiente de reacción al comienzo de la reacción, y es posible agregar monómeros y estabilizador al recipiente de reacción continuamente o en etapas durante la reacción. Cuando se utiliza un estabilizador de tipo macrómero, puede polimerizarse una pequeña cantidad de los monómeros antes de comenzar la alimentación del monómero principal. Se puede agregar el estabilizador a una velocidad aproximadamente proporcional a la velocidad de crecimiento de la superficie de las partículas dispersadas.

La polimerización puede realizarse en presencia de un iniciador de radicales libres. La cantidad del iniciador de radicales libres se selecciona para proporcionar una velocidad de reacción comercialmente razonable mientras se controlan las exotermias. Una cantidad típica de iniciador de radicales libres es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 y más preferiblemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente el 1 % en peso, basado en monómeros. El iniciador de radicales libres puede agregarse al comienzo de la reacción, o puede agregarse continuamente o en etapas durante la reacción (particularmente cuando se agrega así el monómero). Los ejemplos de iniciadores de radicales libres adecuados incluyen: peroxiésteres, peróxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos, compuestos azoicos y similares. Los ejemplos específicos de iniciadores de radicales libres adecuados incluyen: peróxido de hidrógeno, peroctoato de t-butilo, peróxido de di(t-butilo), peróxido de lauroilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, 2,2'-azobis[2,4-dimetil]pentanonitrilo, 2-(t-butilazo)-2-metilbutanonitrilo, 2-(t-butilazo)-2,4-dimetilpentanonitrilo, azobis(isobutironitrilo), azobis(metilbutironitrilo) (AMBN), hexanoato de terc-amilperoxi-2-etilo y mezclas de dos o más cualesquiera de ellos.

La polimerización para formar partículas de polímero de vinilo se puede llevar a cabo en presencia de un agente de transferencia de cadena, ya que el uso de estos materiales en algunos casos mejora la estabilidad y filtrabilidad del poliol polimérico producto. Tales agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen mercaptanos tales como dodecilmercaptano terciario,  $\alpha$ -toluenotiol, 1-tetradecanotiol, 2-octanotiol, 1-heptanotiol, 1-octanotiol, 2-naftalenotiol, 1-naftalenotiol, 1-hexanotiol, etanotiol y 1-dodecanotiol. Otros agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen sulfuro de bencilo, yodoformo, yodo y similares. Cantidades adecuadas de agente de transferencia de cadena son de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, especialmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,5 y preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1 %, en base al peso de los monómeros.

Los minerales inorgánicos incluyen, por ejemplo, sílice de combustión, trihidrato de aluminio, dióxido de titanio, carbonato de calcio o sulfato de bario. Preferiblemente, los diámetros de partícula de los minerales inorgánicos son de menos de 1  $\mu\text{m}$ . La sílice de combustión es un  $\text{SiO}_2$  amorfo sintético producido quemando  $\text{SiCl}_4$  en una llama de  $\text{O}_2\text{-H}_2$ . Los ejemplos incluyen AEROSIL disponible en Evonik Industries.

Para producir una dispersión de partículas de poliuretano-urea (PIPA) o partículas de urea (PHD) en la mezcla de polioles sembrada, se agrega coagente reaccionante formador de PIPA o PHD en la mezcla de polioles que ya

incluye las partículas de semillas no reactivas con isocianato, en un nivel de menos del 5 % del polioliol, preferiblemente de menos del 5 %, más preferiblemente entre el 0,01 y el 2 %. Los coagentes reaccionantes son materiales que tienen un peso equivalente de hasta 400 y una pluralidad de átomos de hidrógeno activos unidos a átomos de oxígeno o nitrógeno.

- 5 Si se desea un polioliol polimérico de PHD, los coagentes reaccionantes que forman PHD pueden incluir aminas, tales como amoníaco, anilinas y anilinas sustituidas, y aminas grasas. Los coagentes reaccionantes formadores de PHD también pueden incluir diaminas, tales como etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, alcanolaminas e hidrazina.

Si se desea un polioliol polimérico de PIPA, los coagentes reaccionantes que forman PIPA pueden incluir dioles, tales como glicol; y alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, 2-(2-aminoetoxietanol), hidroxietilpiperazina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina y mezclas de los mismos. Otras alcanolaminas que se pueden considerar incluyen N-metiletanolamina, feniletanolamina y glicolamina. También es posible proporcionar una mezcla de coagentes reaccionantes que forman PHD y PIPA para formar partículas híbridas de PHD-PIPA.

15 Se agrega al menos un coagente reaccionante formador de polímero de PHD y/o PIPA a la mezcla en una concentración de entre aproximadamente el 2 % en peso y aproximadamente el 40 % en peso del peso total de la mezcla de polioles, preferiblemente entre aproximadamente el 5 % en peso y aproximadamente el 30 % en peso. Todos los valores individuales y subintervalos entre aproximadamente el 5 % en peso y aproximadamente el 50 % en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido de sólidos puede ser desde un límite inferior del 5, 8, 10, 15, 20, 25 o 30 % en peso hasta un límite superior del 20, 25, 30, 35 o 40 % en peso del peso del polioliol polimérico.

La composición de las partículas de PIPA y/o PHD puede no depender solamente de la estructura del coagente reaccionante; la composición de la mezcla de polioles también puede afectar a las composiciones de partículas. Los polioles tales como glicerol y las aminas con solo alcoholes, tales como la trietanolamina, incorporan poliuretano a las partículas; los aminoalcoholes, tales como la trietanolamina, incorporan poliuretano-urea a las partículas; las aminas primarias o secundarias, tales como la hidrazina o la etilendiamina, incorporan poliurea a las partículas. Otro coagente reaccionante puede ser el agua, que forma, además, polibiuret y polialofanato. Típicamente, las partículas reactivas con isocianato se obtienen subindexando, es decir, usando una cantidad de poliisocianato menor que la teórica necesaria para hacer reaccionar completamente al coagente reaccionante. Además, el propio polímero puede contener grupos reactivos, tales como, por ejemplo, poliureas, aunque estos no sean tan reactivos como los hidroxilos o los restos amino secundarios. Además de la reacción de coagente reaccionante con poliisocianato, se reconoce que los polioles portadores reaccionan en cierta medida con el isocianato, por lo tanto, todas estas semillas reactivas con isocianato contienen restos de polímero de poliuretano.

Adicionalmente, se pueden combinar catalizadores con la mezcla de polioles. Se pueden usar cantidades catalíticas de compuestos organometálicos. Los compuestos organometálicos útiles como catalizadores incluyen los de bismuto, plomo, estaño, titanio, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso, zirconio, cromo, etc. Algunos ejemplos de estos catalizadores metálicos incluyen nitrato de bismuto, neodecanoato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, oleato de plomo, dilaurato de dibutilestaño, tributilestaño, tricloruro de butilestaño, dimetilestaño, dineodecanoato de dimetilestaño, cloruro estánico, octoato estannoso, oleato estannoso, riconoleato estannoso, di(2-etilhexoato) de dibutilestaño, octoato de zinc, riconoleato de zinc, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, glicolatos de estaño, acetilacetato de hierro, etc. El catalizador puede acelerar la reacción del diisocianato con los grupos hidroxilo primarios de las alcanolaminas.

Con mezclado, se agrega al menos un poliisocianato a la mezcla de polioliol. El mezclado puede producirse por inyección a alta o baja presión, en reactores agitados o usando mezcladores estáticos en serie, como es sabido en la técnica. Los poliisocianatos que pueden usarse en la presente invención incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen los isómeros de las posiciones 4,4', 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI, en inglés), mezclas de los mismos y mezclas de MDI poliméricas y monoméricas, 2,4- y 2,6-diisocianatos de tolueno (TDI, en inglés), diisocianato de m- y p-fenileno, 2,4-diisocianato de clorofenileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano y diisocianato de difenil éter y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifenil éter.

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

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

5 Se agrega al menos un poliisocianato a la mezcla de polioles para un índice de isocianato de entre aproximadamente 30 y aproximadamente 150, tal como entre aproximadamente 50 y aproximadamente 120, entre aproximadamente 60 y aproximadamente 110, o entre 60 y 90. El índice de isocianato puede mantenerse por debajo de 100 para minimizar la reacción de isocianato con poliol. El índice de isocianato es la relación de grupos isocianato sobre los átomos de hidrógeno reactivos con isocianato presentes en una formulación, dada como un porcentaje. Por lo tanto, el índice de isocianato expresa el porcentaje de isocianato utilizado realmente en una formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para reaccionar con la cantidad de hidrógeno reactivo con isocianato usada en una formulación.

10 Pueden reaccionar con éxito al menos un coagente reaccionante formador de polímero de PHD y/o PIPA y poliisocianato sin la aplicación de calor externo y presión atmosférica, aunque también pueden ser aceptables temperaturas y presiones más altas. Por ejemplo, la temperatura de reacción puede oscilar entre aproximadamente 25 °C y aproximadamente 100 °C y la presión puede variar de atmosférica a aproximadamente 689 kPa (100 psi).

15 El polímero de vinilo, PHD, y/o los polioles poliméricos pueden tener un contenido de sólidos de polímero de vinilo, PHD y/o polímero de PIPA dentro del intervalo entre aproximadamente el 5 % en peso y aproximadamente el 40 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente el 10 % en peso y el 30 % en peso, basado en el peso total del polímero de vinilo, PHD y/o PIPA. Todos los valores individuales y subintervalos entre aproximadamente el 5 % en peso y aproximadamente el 50 % en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido de sólidos puede ser desde un límite inferior del 5, 8, 10, 15, 20, 25 o 30 % en peso hasta un límite superior del 20, 25, 30, 35 o 40 % en peso. Los sólidos de polímero de PHD y/o PIPA pueden tener diámetros de tamaño de partícula promedio por debajo de aproximadamente 10 µm medidos según ASTM D1921.

20 La viscosidad del poliol polimérico resultante puede ser inferior a 20 Pa·s (20.000 cp), es preferiblemente inferior a 12 Pa·s (12.000 cp) y preferiblemente inferior a 10 Pa·s (10.000 cp), medida a 25 °C según el método ISO 3219.

25 El poliol polimérico preparado a partir de los ingredientes anteriores puede luego incorporarse a una formulación que dé como resultado un producto de poliuretano. Los polioles poliméricos incluidos en la presente memoria se pueden usar junto con un poliisocianato tal como los mencionados anteriormente o se pueden combinar con polioles adicionales conocidos en la técnica y se pueden hacer reaccionar con un poliisocianato para formar un producto de espuma de poliuretano resultante.

30 En general, las espumas de poliuretano se preparan mezclando un poliisocianato, tal como los poliisocianatos enumerados anteriormente, o combinaciones de los mismos, y el poliol polimérico en presencia de un agente de soplado, catalizador(es) y otros ingredientes opcionales según se desee. También se pueden añadir polioles y/o polioles poliméricos adicionales a la mezcla de polioles poliméricos antes de que se haga reaccionar la composición de polioles poliméricos con el poliisocianato. Las condiciones para la reacción son tales que la composición de poliisocianato y poliol reacciona para formar un polímero de poliuretano y/o poliurea mientras que el agente de soplado genera un gas que expande la mezcla de reacción.

35 La mezcla puede tener un contenido total de sólidos (incluyendo sólidos de polímero de vinilo, PIPA y/o PHD) de entre aproximadamente el 5 % en peso y aproximadamente el 50 % en peso o más, en base a la masa total de la mezcla. En una realización, el contenido está entre aproximadamente el 20 % y el 40 % en peso. Todos los valores individuales y subintervalos entre aproximadamente el 5 % en peso y aproximadamente el 50 % en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido de sólidos puede ser desde un límite inferior del 5, 8, 10, 15, 20, 25 o 30 % en peso hasta un límite superior del 20, 25, 30, 35 o 40 % en peso del peso de la mezcla de polioles. Adicionalmente, se pueden incorporar cargas sólidas, tales como minerales o agentes retardadores de la llama, tales como melamina o polvo de espuma de poliuretano reciclada a la formulación de espuma, a niveles de hasta el 50 %, más preferiblemente a niveles por debajo del 20 %.

40 La mezcla también puede incluir uno o más catalizadores para la reacción del poliol (y agua, si está presente) con el poliisocianato. Se puede usar cualquier catalizador de uretano adecuado, incluyendo compuestos de amina terciaria, aminas con grupos reactivos isocianato y compuestos organometálicos. Ejemplos de compuestos de amina terciaria incluyen trietilendiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilentiaramina, tetrametilendiamina, bis(dimetilaminoetil) éter, 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetilisopropilpropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina y dimetilbencilamina. Ejemplos de catalizadores organometálicos incluyen catalizadores de organomercurio, organoplomo, organoférricos y de organoestaño, prefiriéndose entre estos los catalizadores de organoestaño. Los catalizadores de estaño adecuados incluyen cloruro estannoso, sales de estaño de ácidos carboxílicos tales como dilaurato de dibutilestaño. También se puede emplear opcionalmente un catalizador para la trimerización de isocianatos, que de como resultado un isocianurato, tal como un alcóxido de metal alcalino, en la

presente memoria. La cantidad de catalizadores de amina puede variar de 0,02 a 5 por ciento en la formulación o pueden usarse catalizadores organometálicos de 0,001 a 1 por ciento en la formulación.

Adicionalmente, puede ser deseable emplear ciertos otros ingredientes en la preparación de polímeros de poliuretano. Entre estos ingredientes adicionales se encuentran emulsionantes, tensioactivos de silicona, conservantes, retardantes de la llama, colorantes, antioxidantes, agentes de refuerzo, estabilizadores UV, etc.

La espuma se puede formar mediante el denominado método de prepolímero, en el que se hace reaccionar primero un exceso estequiométrico del poliisocianato con el (los) poliol(es) de alto peso equivalente para formar un prepolímero, que en un segundo paso se hace reaccionar con un extendedor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. También pueden ser adecuados métodos de formación de espuma. Los denominados métodos de una sola etapa también pueden ser utilizados. En dichos métodos de una sola etapa, el poliisocianato y todos los componentes reactivos con isocianato se juntan simultáneamente y se hacen reaccionar. Tres métodos de una sola etapa ampliamente utilizados que son adecuados para su uso en la presente memoria incluyen procedimientos de espuma en bloques, procedimientos de espuma en bloques de alta resiliencia y métodos de espuma moldeada.

La espuma en bloque se puede preparar mezclando los ingredientes de la espuma y dispensándolos en un canal u otra región donde la mezcla de reacción reaccione, se eleve libremente a la atmósfera (a veces bajo una película u otra cubierta flexible) y se cure. En la producción de espumas en bloque a la escala comercial común, los ingredientes de la espuma (o varias mezclas de los mismos) se bombean independientemente a un cabezal de mezcla donde se mezclan y dispensan sobre un transportador que está forrado con papel o plástico. La espuma y el curado se producen en el transportador para formar un rollo de espuma. Las espumas resultantes presentan típicamente de aproximadamente 10 kg/m<sup>3</sup> a 80 kg/m<sup>3</sup>, especialmente de aproximadamente 15 kg/m<sup>3</sup> a 60 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de aproximadamente 17 kg/m<sup>3</sup> a 50 kg/m<sup>3</sup> de densidad.

Una formulación de espuma en bloques puede contener de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 partes en peso de agua por 100 partes en peso de poliol a presión atmosférica. A presión reducida, estos niveles se reducen.

La espuma en bloque de alta resiliencia (bloques de HR, por sus siglas en inglés) puede fabricarse con métodos similares a los utilizados para fabricar espuma en bloque convencional, pero usando polioles de peso equivalente más alto. Las espumas en bloque de HR se caracterizan por presentar una puntuación de rebote de bolas del 45 % o superior, según ASTM 3574.03. Los niveles de agua tienden a ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, especialmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 partes por 100 partes (alto equivalente) en peso de polioles.

La espuma moldeada puede fabricarse según la invención transfiriendo los agentes reaccionantes (composición de poliol que incluye copoliéster, poliisocianato, agente de soplado y agente tensioactivo) a un molde cerrado, hecho de acero, aluminio o resina epoxídica, donde tiene lugar la reacción de formación de espuma para producir una espuma conformada. O bien se puede usar un procedimiento denominado "moldeado en frío", en el que el molde no se precalienta significativamente por encima de la temperatura normal, o se puede usar un procedimiento de "moldeado en caliente", en el que el molde se calienta para impulsar el curado. Se prefieren los procedimientos de moldeado en frío para producir espuma moldeada de alta resiliencia. Las densidades para las espumas moldeadas generalmente oscilan entre 30 y 70 kg/m<sup>3</sup>.

### Ejemplos

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

Se usaron los siguientes materiales:

VORANOL * CP-4702	Un polioxipropileno poliol iniciado con glicerina que tiene un tapón de polioxietileno, un índice de hidroxilo en el intervalo de 33-38, un peso molecular promedio de 4.700 y una viscosidad a 25 °C de 0,8 Pa·s (820 cp). Disponible en The Dow Chemical Company.
VORANOL * 4735	Un polioxipropileno poliol iniciado con glicerina que tiene un tapón de polioxietileno, un índice de hidroxilo en el intervalo de 33 a 38, un peso molecular promedio de 4.700 y una viscosidad a 25 °C de 0,8 Pa·s (820 cp), disponible en The Dow Chemical Company.
SPECFLEX * NC 700	Un poliéter poliol injertado que contiene un 40 % de estireno y acrilonitrilo (SAN) copolimerizado.

## ES 2 655 523 T3

VTMSP	Un estabilizador preformado modificado con viniltrimetoxisilano preparado según el ejemplo 3 de la patente europea EP-0 162 589 B1.
TRIGONOX 27	Un iniciador de polimerización por radicales libres que contiene terc-butilamilperoxidietilacetato vendido por Akzo Chemie con la marca registrada TRIGONOX 121.
Estireno	Disponible en Aldrich
Acrilonitrilo	Disponible en Aldrich
Semilla de PFS SAN	Hecho como se describe en el ejemplo 1 de la patente internacional WO 97/15605 utilizando un estabilizador preformado (PFS), pero con 56,8 partes de VORANOL CP-4702, 35,0 partes de VTMSP, 0,2 partes de TRIGONOX 27, 5,6 partes de estireno y 2,4 partes de acrilonitrilo. Después de eliminar los monómeros residuales por destilación por arrastre al vacío, el contenido de polímero de la PFS es del 5 % -7 % de sólidos en peso con un tamaño de partícula de 0,2-0,3 µm y una viscosidad de 3,5 Pa·s – 4,5 Pa·s (3.500-4.500 cP) a 25 °C.
Semilla de PIPA	Un poliol PIPA al 10 % de sólidos basado en 90 partes de Voranol CP 4735 como el poliol portador, 4,7 partes de trietanolamina reaccionaron con 5,3 partes de VORANATE T-80 usando 0,02 partes de METATIN 1230 como catalizador. La semilla A tenía una viscosidad de 2.500 mPa·s a 25 °C y un
	Índice de OH de 49,7 mg de KOH/g. Todas las partículas de PIPA tenían un tamaño inferior a 5 µm.
Semilla de sílice de combustión	Polvo de anhídrido silícico amorfo (CAS # 112945-52-5) con un tamaño de partícula de 0,014 µm, disponible en Aldrich
Semilla de SAN	SPECFLEX * NC 700, un poliéter poliol injertado que contenía 40 % de estireno y acrilonitrilo (SAN) copolimerizado. Disponible en The Dow Chemical Company.
Trietanolamina	Disponible en Aldrich
Dilaurato de dibutilestaño	Disponible en Air Products & Chemicals Inc., con la marca registrada Dabco T-12
KOSMOS 54	Un catalizador de ricinoleato de zinc disponible en Evonik Industries.
VORANATE * T-80	Una composición de diisocianato de tolueno (2,4-diisocianato de tolueno al 80 % y 2,6-diisocianato de tolueno al 20% en peso) disponible en The Dow Chemical Company.
METATIN 1230	Un catalizador de dimetilestaño disponible en Acima Specialty Chemicals.
* SPECFLEX, VORANATE y VORANOL son marcas registradas de The Dow Chemical Company.	

Las viscosidades del poliol se miden usando un viscosímetro de cono y placa a 20 °C.

Ejemplo 1 y ejemplos comparativos 1 y 2

- 5 Las formulaciones de poliol PIPA se basan en una masa total combinada de 500 g. Se pesan previamente VORANOL CP-4702, trietanolamina y poliol de siembra (ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1) en un vaso de precipitados de polipropileno de 900 ml y se mezclan durante 60 segundos a 157 rad/s (1.500 rpm). Se agrega VORANATE T-80 y se mezcla durante 20 segundos. Finalmente, se agrega dilaurato de dibutilestaño y se mezcla

durante otros 100 segundos. Se dejan madurar entonces los polioles PIPA y se miden las viscosidades después de 72 horas a 20 °C. Como se ve en la Tabla 1, es posible usar una semilla no reactiva (ejemplo 1, semilla de PFS SAN) y aún obtener una reducción de viscosidad similar a cuando se usa semilla reactiva (ejemplo comparativo 2, semilla de PIPA) comparado con un poliol PIPA producido sin semilla.

5 **Tabla 1**

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo 1
	Sin semilla	Semilla PIPA	Semilla PFS SAN
VORANOL CP-4702	80,0	78,4	78,4
Semilla PIPA		1,60	
Semilla PFS SAN			1,60
Trietanolamina	9,38	9,38	9,38
Dilaurato de dibutilestaño	0,02	0,02	0,02
VORANATE T-80	10,62	10,62	10,62
Índice	97	97	97
% de sólidos	20	20	20
Viscosidad/mPa·s	15.000	9.550	9.600
Tamaño medio de partícula/μm	8,2	3,6	6,8

Ejemplo 2 y ejemplo comparativo 3

10 Las formulaciones de poliol PIPA se basan en una masa total combinada de 500 g. Se pesan previamente VORANOL CP-4702, trietanolamina y poliol de siembra (ejemplo 2) en un vaso de precipitados de polipropileno de 900 ml y se mezclan durante 60 segundos a 157 rad/s (1.500 rpm). Se agrega VORANATE T-80 y se mezcla durante 20 segundos. Finalmente, se agrega METATIN 1230 y se mezcla durante otros 100 segundos. Se dejan madurar después Los polioles PIPA y se miden las viscosidades después de 24 horas a 20 °C.

**Tabla 2**

	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 2
	Sin semilla	Semilla de sílice de combustión
VORANOL CP-4702	80	80
Trietanolamina	9,38	9,38
METATIN Katalysator 1230	0,01	0,01
VORANATE T-80	10,64	10,64
Semilla de sílice de combustión		0,05
Viscosidad/mPa·s	19.564	15.353

Ejemplo 3 y ejemplos comparativos 4 y 5

5 Se preparan las formulaciones de polioliol PIPA mediante un procedimiento continuo en un cabezal mezclador de alta presión POLYMECH diseñado para producir espuma de poliuretano. Se utilizan las siguientes corrientes: VORANOL 4735; trietanolamina, METATIN 1230; mezcla de polioles que contiene la semilla SAN o PIPA y 2 partes de VORANOL CP 4735 (para el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 4, respectivamente) y VORANATE T-80. Las producciones totales son de 20,2 kg/min para el ejemplo comparativo 3; 20,7 kg/min para el ejemplo comparativo 4 y 19,5 kg/min para el ejemplo 3. La Tabla 3 proporciona las partes en peso utilizadas de cada componente. Todas las partículas del ejemplo 3 tienen diámetros de partícula de menos de 100 µm. El uso de semillas SAN reduce la viscosidad del polioliol PIPA.

10 **Tabla 3**

	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 3
	Sin semilla	Semilla PIPA	Semilla SAN
VORANOL 4735	78	76	78
Semilla PIPA		1,98	
Semilla SAN			0,35
Trietanolamina	9,38	9,38	9,38
METATIN 1230 (10 % en peso en Voranol 4735)	2	2	2
VORANATE T-80	10,64	10,64	10,64
Índice	97	97	97
% de sólidos	20	20	20
Viscosidad/mPa·s	8.010	6.940	7.430
Índice de OH	67,5	62,5	68,2

Ejemplos 4, 5 y 6

PIPA de prueba según el procedimiento del ejemplo 2 pero usando un catalizador diferente. Todos los polioles de PIPA sembrados tienen baja viscosidad a 20 °C.

15 **Tabla 4**

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
VORANOL CP 4702	79,4	78,2	78,2
Trietanolamina	9,38	9,38	9,38
SPECFLEX NC 700	0,4		
VTMSP		1,6	
Semilla de PFS SAN			1,6

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
KOSMOS 54	0,2	0,2	0,2
VORANATE T-80	10,62	10,62	10,62
Viscosidad/mPa-s	3.933	4.105	4.300

Aunque lo anterior se refiere a las realizaciones de la presente invención, pueden concebirse otras realizaciones adicionales de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma y su alcance está determinado por las reivindicaciones que siguen.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para producir un polioliol polimérico, comprendiendo el método:

5 proporcionar al menos una primera composición que comprende al menos un polioliol, al menos una población de semillas no reactivas con isocianato y al menos un coagente reaccionante, en donde al menos una población de semillas no reactivas con isocianato comprende menos del 5 % en peso del peso total de la primera composición, la población de siembra tiene un diámetro de partícula máximo de menos de 10  $\mu\text{m}$  y el coagente reaccionante tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno y

10 combinar la primera composición con al menos un poliisocianato con mezclamiento para formar al menos una de una población de partículas de poliurea, poliuretano y poliuretano-urea dispersada en la primera composición, en donde al menos el 90 % en peso de la población de partículas tiene un diámetro de partícula de menos de 100  $\mu\text{m}$ .

2. Un polioliol polimérico que comprende un producto de reacción de un sistema de reacción, comprendiendo el sistema de reacción:

15 al menos una primera composición que comprende al menos un polioliol, al menos una población de semillas no reactivas con isocianato y al menos un coagente reaccionante, en donde al menos una población de semillas no reactivas con isocianato comprende menos del 5 % en peso del peso total de la primera composición, la población de siembra tiene un diámetro de partícula máximo de menos de 10  $\mu\text{m}$  y el coagente reaccionante tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno y

20 al menos un poliisocianato, en donde el polioliol polimérico tiene una población de partículas en donde al menos el 90 % en peso de la población de partículas tiene un diámetro de partícula máximo de menos de 100  $\mu\text{m}$ .

25 3. El método según la reivindicación 1 o el polioliol polimérico según la reivindicación 2, en donde al menos una población de semillas no reactivas con isocianato comprende partículas de al menos uno de acrilonitrilo, poliestireno, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, estireno-acrilonitrilo, carbonato de calcio o sulfato de bario, trihidrato de aluminio, dióxido de titanio y sílice de combustión.

30 4. El método según la reivindicación 1 o el polioliol polimérico según la reivindicación 2, en donde al menos una población de semillas no reactivas con isocianato comprende partículas de estireno-acrilonitrilo preparadas usando al menos un estabilizador preformado.

5. El método o el polioliol polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la composición de polioliol polimérico tiene un contenido de sólidos de entre el 15 y el 40 % del peso del polioliol polimérico.

6. El método o el polioliol polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde al menos el 90 % en peso de la población de partículas tiene un diámetro máximo de menos de 10  $\mu\text{m}$ .

35 7. El método o el polioliol polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, en donde al menos el 90 % en peso de la población de partículas tiene un diámetro máximo de menos de 5  $\mu\text{m}$ .

8. El método o el polioliol polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la población de semillas tiene un diámetro de partícula máximo de menos de 5  $\mu\text{m}$ .

40 9. El método o el polioliol polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el coagente reaccionante comprende al menos uno de, una amina primaria o secundaria o una alcanolamina.

10. Una espuma de poliuretano que comprende el producto de reacción de una mezcla de reacción, comprendiendo la mezcla de reacción:

el polioliol polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 y

al menos un poliisocianato.