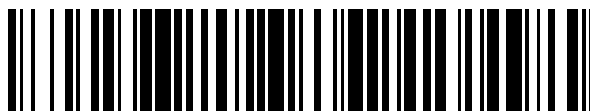


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 383**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2014 PCT/US2014/069716**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15094899**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2014 E 14824265 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 3083737**

54 Título: **Dispersiones de polímero que tienen nanopartículas de poliurea dispersadas en un poliéter**

30 Prioridad:

19.12.2013 US 201361918488 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2018

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US y
ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SHEN, HONGWEI y
EVEN, RALPH C.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 690 383 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

Dispersiones de polímero que tienen nanopartículas de poliurea dispersadas en un poliéter

La presente invención se refiere a un método para hacer dispersiones de partículas de poliurea en un poliol útil para la producción de espuma de poliuretano flexible.

5 Las dispersiones de partículas de poliurea en polioles son materiales bien conocidos. Las mismas se denominan comúnmente "polioles PHD". Se utilizan comúnmente para hacer espumas de poliuretano. Las partículas dispersadas pueden ayudar a abrir las células de una espuma flexible. También pueden aumentar el soporte de carga de la espuma y en algunos casos pueden mejorar la reacción al fuego.

10 Los polioles PHD se producen haciendo reaccionar un compuesto de poliisocianato con una amina o hidrazida mientras los materiales se dispersan en un poliol. El poliisocianato reacciona con los grupos amino o hidrazida para formar partículas de un polímero de poliurea que se dispersan en el poliol, lo que forma una fase continua.

También puede reaccionar una pequeña cantidad de las moléculas de poliol. De esta manera, una cierta cantidad del poliol puede "inertarse" en las partículas de poliurea dispersadas. Este injerto ayuda a estabilizar la dispersión.

15 Desafortunadamente, el injerto que ocurre a menudo no es suficiente para formar una dispersión estable. Con el tiempo, las partículas de poliurea dispersadas pueden asentarse fuera de la dispersión. Esto conduce a una cantidad de problemas. Puede ser muy difícil volver a dispersar las partículas asentadas. La cantidad de partículas que permanecen dispersadas en el poliol puede variar de vez en cuando o incluso dentro de secciones de un recipiente del material. Esto conduce a grandes inconsistencias en el producto que, a su vez, conduce a grandes inconsistencias en los poliuretanos preparados usando el producto.

20 El documento EP0448813 revela una dispersión estable de poliurea que es el producto de reacción de un poliisocianato con una poliamina y/o una hidrazina y/o una hidrazida en un compuesto de alto peso molecular que contiene al menos un grupo hidroxilo.

El documento US2013/0281584 revela partículas de urea en un medio disolvente, en el que la poliurea se forma a partir de la reacción de un componente de poliisocianato, una poliamina y una monoamina.

25 El documento US4.595.742 revela poliuretanos preparados usando diaminas aromáticas que tienen un anillo aromático con al menos dos sustituyentes alquiltio y al menos un sustituyente amino.

Una forma de mejorar la estabilidad de un poliol PHD es disminuir el tamaño de la partícula. Las partículas más pequeñas son más hidrodinámicamente estables y por lo tanto menos propensas a asentarse. Por consiguiente, es deseable un método por el cual un poliol PHD pueda prepararse con partículas muy pequeñas.

30 La invención es en un aspecto un proceso para preparar una dispersión de partículas de polímero de poliurea en un poliéter base, que comprende (I) formar una mezcla agitada de (i) uno o más compuestos de poliisocianato, (ii) uno o más correactivos que incluyen al menos un 50% en peso de una diamina aromática sustituida con dialquiltio que tiene un peso equivalente de hasta 200 y un poliéter base que tiene un peso molecular de al menos 600, siempre que el(los) compuesto(s) de poliisocianato tengan una funcionalidad promedio de al menos 2,8 y (II) hacer reaccionar el(los) correactivo(s) con el(los) compuesto(s) de poliisocianato en presencia del poliéter base, para formar la dispersión de partículas de poliurea en el poliéter base.

35 Los solicitantes han encontrado que, la selección de materiales de partida de alta funcionalidad, ya sea el poliisocianato o la poliamina, o ambos, favorece enormemente la formación de partículas de poliurea extremadamente pequeñas. Esto conduce a una estabilidad de alta dispersión.

40 El poliisocianato es un único compuesto o mezcla de compuestos que contienen isocianato. El poliisocianato tiene preferiblemente un peso equivalente de isocianato de hasta 300, más preferiblemente hasta 250, aún más preferiblemente hasta 175, y en algunas realizaciones de 50 a 175.

45 Ejemplos de compuestos de isocianato que tienen tres o más grupos isocianato incluyen 4,4',4"-trisisocianato de trifenilmetano, polifenilisocianatos de polimetileno, tolueno-2,4,6-trisisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Puede usarse una mezcla de uno o más de estos con un diisocianato, particularmente si la mezcla contiene un promedio de al menos 2,4 grupos isocianato por molécula. Ejemplos de tales diisocianatos incluyen m-fenileno diisocianato, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotolueno-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluidos isómeros cis- y/o trans) metoxifenil-2,4-disocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato hidrogenado, difenilmetano-2,4'-diisocianato hidrogenado, 4,4'-bifenileno-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4-4'-bifenil-diisocianato y 3,3'-dimetildifenil metano-4,4'-diisocianato.

50 El poliisocianato preferiblemente es un producto denominado MDI polimérico que contiene una mezcla de diisocianato de difenilmetano (incluidos cualquiera o los 2,4'-, 4,4'- y 2,2'-isómeros) y uno o más polifenilisocianatos de polimetileno.

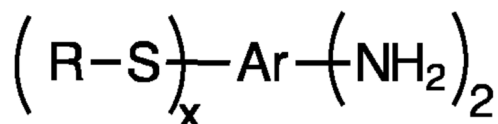
Estas mezclas están disponibles comercialmente y comúnmente se denominan ya sea productos de "MDI crudo" o "MDI polimérico".

5 El correactivo incluye al menos un compuesto de poliamina que tiene al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios y un peso equivalente por grupo amino primario y/o secundario de hasta 200, preferiblemente hasta 125 y más preferiblemente hasta 75. El(los) compuesto(s) de poliamina preferiblemente constituyen al menos un 50 por ciento en mol, más preferiblemente al menos un 70 por ciento en mol, de los correactivos. El(los) compuesto(s) de poliamina puede(n) ser el(los) único(s) correactivo(s).

10 Ejemplos de compuestos de poliamina adecuados incluyen alquil poliaminas monoaminas lineales o ramificadas que tienen 1 a 100 átomos de carbono; alquilen diaminas lineales o ramificadas que tienen hasta 100 átomos de carbono; polialquilen poliaminas que contienen al menos tres grupos amino primarios y/o secundarios; poliéteres terminados en amina, poliaminas cicloalifáticas y poliaminas aromáticas.

15 Ejemplos específicos de compuestos de poliamina incluyen etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, tetrametilendiamina, dodecametilendiamina, hexametilendiamina, N,N'-dimetilendiamina, 2,2-bis-aminopropilmetilamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilentriamina, piperazina, N,N'-bis-aminoetilpiperazina; triazina, 4-aminobencilamina, 4-aminofeniletilamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 4,4'-diaminociclohexilpropano, 1,4-diaminociclohexano, fenilendiamina, toluendiamina, 3,5-dietil-2,4-toluendiamina, bis-aminometilbenceno, metilen(difenilamina), polioxipropilendiaminas y similares.

20 Un correactivo especialmente preferido es una diamina aromática sustituida con dialquiltio. La diamina aromática sustituida con dialquiltio está presente en una cantidad de al menos un 50% en peso de los correactivos totales. La diamina aromática sustituida con alquiltio incluye compuestos representados por la estructura:



25 en donde x es un número de al menos 1, preferiblemente 1 a 4, más preferiblemente 1 a 2 y más preferiblemente 2, R representa un grupo alquilo y Ar representa una estructura de anillo aromático. Cada grupo R-S- y cada grupo —NH₂ está unido directamente a un carbono de anillo aromático del grupo Ar. El grupo R puede ser lineal, ramificado o cíclico. Preferiblemente contiene 1 a 4 átomos de carbono, más preferiblemente 1-2 átomos de carbono y más preferiblemente metilo. El grupo Ar preferiblemente es fenilo o un fenilo sustituido con alquilo, pero también puede ser, por ejemplo, naftilo u otra estructura de múltiples anillos. El grupo R y el grupo Ar cada uno puede sustituirse con sustituyentes que no reaccionan con grupos isocianato, hidroxilo o amino bajo las condiciones de la reacción que forma la dispersión. El grupo Ar puede ser sustituido con alquilo como se menciona, y también puede ser, por ejemplo, sustituido con alcoxi.

30 Un ejemplo de una diamina aromática adecuada sustituida con alquiltio es 3,5-di(metiltilio)-2,4-diaminotolueno. La diamina está disponible comercialmente como Ethacure™ 300 de Albemarle Corporation.

35 La diamina aromática sustituida con alquiltio puede usarse como una mezcla con uno o más de otros correactivos como se describe arriba.

40 "Funcionalidad del poliisocianato" o "funcionalidad promedio del poliisocianato" se refiere al número promedio de grupos isocianato por molécula de compuesto(s) que contiene(n) isocianato. La funcionalidad promedio de(l) (los) compuesto(s) de poliamina se refiere al número promedio de grupos amino primarios y secundarios combinados por molécula de poliamina. Para calcular la funcionalidad promedio de(l) (los) compuesto(s) de poliamina, se ignoran cualesquiera compuestos de monoamina opcionales como se describe a continuación.

El(los) compuesto(s) de poliisocianato tiene(n) un promedio de al menos 2,8 grupos isocianato por molécula. El poliisocianato tiene preferiblemente un promedio de hasta 4 grupos isocianato por molécula y aún más preferiblemente tiene 2,8 a 3,5 grupos isocianato por molécula.

El(los) compuesto(s) de poliamina puede(n) tener una funcionalidad promedio de tan poco como 2,0.

45 En otras realizaciones, el(los) compuesto(s) tiene(n) una funcionalidad promedio de al menos 2,8, preferiblemente hasta 4, grupos amino primarios y/o secundarios por molécula, más preferiblemente 2,8 a 3,5 grupos amino primarios y/o secundarios por molécula.

50 El correactivo puede incluir compuestos adicionales de reactivo de isocianato además de(l) (los) compuesto(s) de poliamina. Estos materiales adicionales de reactivo de isocianato, si están presentes, preferiblemente se usan en cantidades relativamente pequeñas, tales como hasta 50 por ciento en mol, más preferiblemente hasta 25 por ciento en mol, aún más preferiblemente hasta 10 por ciento en mol, de todos los correactivos. Los materiales correactivos

adicionales tienen preferiblemente un peso equivalente de hasta 300, más preferiblemente hasta 250, basado en grupos reactivos de isocianato. Los grupos reactivos de isocianato pueden ser, por ejemplo, grupos amino primario, amino secundario y/o hidroxilo. Entre los correactivos útiles se incluyen monoaminas, polioles y aminoalcoholes que tienen solo un grupo amino primario y/o secundario.

5 Ejemplos de correactivos adicionales adecuados incluyen, por ejemplo, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, ciclohexilamina, poliéter-monoaminas, trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, triisopropanolamina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, aminobutanol, polioxipropileno-monoaminas, glicerina, trimetilolpropano, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, eritritol, pentaeritritol y similares. Los aminoalcoholes son correactivos preferidos.

10 El poliéter base utilizado como material de partida en la presente invención puede tener una funcionalidad nominal (número de grupos hidroxilo por molécula) tan baja como cero, pero preferiblemente tiene una funcionalidad nominal de al menos 1 y más preferiblemente tiene una funcionalidad nominal de al menos 2,0. Por funcionalidad "nominal", se entiende el número promedio de hidrógenos oxialquilables por molécula de(l) (los) iniciadore(s) utilizados en la producción del poliéter base. La funcionalidad nominal preferiblemente es al menos 2,5 y más preferiblemente al
15 menos 3,0. Puede ser tan alta como 6,0, pero más preferiblemente es no más de 4,0.

Los grupos hidroxilo (si los hubiere) del poliéter base pueden ser hidroxilos primarios o secundarios o alguna mezcla de ambos. Por lo tanto, en algunas realizaciones, al menos 50% de los grupos hidroxilo del poliéter base son hidroxilos primarios. El poliéter base puede contener al menos 85%, al menos 92%, al menos 95% o al menos 98% de hidroxilos primarios. Contrariamente, el poliéter base puede contener no más de 25%, no más de 15%, no más de 8%, no más
20 de 5% o no más de 2% de hidroxilos secundarios.

El poliéter base preferiblemente es un homopolímero o copolímero de óxido de propileno. Copolímeros útiles de óxido de propileno incluyen copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno, en los que el copolímero contiene una proporción baja de grupos hidroxilo primarios como se describe arriba. Estos se preparan polimerizando una
25 mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno. La mezcla preferiblemente contiene al menos 80% en peso de óxido de propileno y no más de 20% de óxido de etileno. Una mezcla más preferida contiene 85 a 99,5% en peso de óxido de propileno y 0,5 a 15% en peso de óxido de etileno.

Otro copolímero útil de óxido de propileno es un copolímero en bloque que contiene uno o más bloques internos de óxido de etileno polimerizado y bloques terminales de óxido de propileno polimerizado. Dicho copolímero puede contener una proporción de grupos hidroxilo primarios como se describe anteriormente. El bloque o bloques de óxido
30 de etileno puede constituir en total 0,5 a 30% del peso del copolímero, aunque un peso preferido del bloque o bloques es 0,5 a 20% del peso total del copolímero.

El poliéter base puede prepararse polimerizando el óxido u óxidos. Esto se realiza típicamente en presencia de un compuesto iniciador o mezcla de compuestos iniciadores, cuya presencia proporciona control del peso molecular y también fija aproximadamente el número de grupos hidroxilo del producto de poliéter. El(los) iniciador(es) tienen un
35 promedio de al menos un átomo de hidrógeno oxialquitable por molécula y preferiblemente tienen un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno oxialquitable por molécula. Los grupos hidroxilo, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos tiol son ejemplos de grupos que contienen átomos de hidrógeno oxialquitable. Los grupos amino primarios cada uno contiene dos hidrógenos oxialquiables. Ejemplos de compuestos iniciadores son agua, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol,
40 ciclohexanodimetanol, metilamina, etilamina, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritritol, eritritol, sacarosa, sorbitol, manitol, dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, etilendiamina, toluendiamina, 1,2-propanodiamina y similares. Pueden utilizarse mezclas de dos o más de los iniciadores anteriores.

El poliéter base puede ser también una mezcla de polioles de poliéter, cada uno preparado usando un iniciador diferente y cada uno teniendo un peso molecular como se describe a continuación, los que después se combinan para
45 formar una mezcla que tiene una funcionalidad promedio deseable.

El peso molecular del poliéter base es de al menos 600, preferiblemente al menos 1000. Cuando, según se prefiera, el poliéter base contiene grupos hidroxilo, el peso equivalente de hidroxilo del poliéter base es preferiblemente de al menos 300 y puede ser tan alto como aproximadamente 6000. Un peso equivalente preferido de hidroxilo es 360 a 3000, un peso equivalente más preferido es 500 a 2000 y un peso equivalente especialmente preferido es 900 a 1700.
50 Si el poliéter base es una mezcla de dos o más polioles de poliéter, cada uno de los polioles preparados separadamente preferiblemente tiene un peso equivalente de hidroxilo dentro de estos intervalos.

La dispersión se hace formando una mezcla agitada de(l) (los) correactivo(s), poliisocianato, poliéter base y componentes opcionales como se describe en la presente memoria (si los hubiere) y sometiendo la mezcla a condiciones bajo las cuales el(los) correactivo(s) y los poliisocianatos reaccionan para formar partículas de poliurea.

55 Las cantidades de materiales de partida (incluido el poliéter base, compuesto(s) de poliisocianato, correactivo(s) e ingredientes opcionales (si los hubiere)) preferiblemente se seleccionan juntas para proporcionar un contenido de sólidos de 1 a 50% en peso, preferiblemente 5 a 30% en peso y más preferiblemente 8 a 25% en peso y especialmente 8 a 15% en peso. El contenido de sólidos se refiere al peso de las partículas de poliurea como un porcentaje del peso

combinado de las partículas y del poliéter base. A los fines de la presente invención, el peso de las partículas de poliurea es un peso calculado, igual al peso combinado de los compuestos de poliisocianato, correactivo(s) y las partículas en cualquier dispersión de semillas que se utilice.

5 Además, las cantidades de compuestos de poliisocianato y correactivo(s) preferiblemente se seleccionan juntas para proporcionar 0,5 a 2, preferiblemente 0,65 a 1,5, grupos isocianato por grupo reactivo de isocianato proporcionado por el(los) correactivo(s). Nótese que, para calcular esta proporción, un grupo amino primario se considera como un grupo reactivo de isocianato a pesar de la capacidad de dichos grupos teóricamente de reaccionar difuncionalmente con grupos isocianato. En algunas realizaciones, se proporciona un exceso de(l) (los) correactivo(s). Esto produce grupos amino y/o hidroxilo (si se utiliza un correactivo que contiene hidroxilo) sin reaccionar en las partículas de poliurea. La cantidad de grupos amino y/o hidroxilo sin reaccionar puede variarse seleccionando un exceso mayor o menor de(l) (los) correactivo(s).

10 En términos de peso, se proporciona aproximadamente 1 a 50 partes de(l) (los) correactivo(s) por 100 partes en peso de poliéter base. Una cantidad preferida es de al menos 2 partes, más preferiblemente al menos 3 partes, por 100 partes en peso de poliéter base. Una cantidad preferida superior es hasta 20 partes, más preferiblemente hasta 15 partes en peso por 100 partes en peso de poliéter base. En algunas realizaciones específicas, se utilizan 3 a 10 o 3 a 7 partes en peso por 100 partes en peso de poliéter base.

15 La cantidad de poliisocianato puede ser, por ejemplo, 1 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de poliéter base. Una cantidad preferida es de al menos 2 partes, más preferiblemente al menos 3 partes, por 100 partes en peso de poliéter base. Una cantidad preferida superior es hasta 20 partes, más preferiblemente hasta 15 partes en peso, por 100 partes en peso de poliéter base. En algunas realizaciones específicas, se combinan 3 a 10 o 3 a 7 partes en peso de poliisocianato por 100 partes en peso de poliéter base.

20 Puede estar presente un catalizador para promover la reacción de formación de partículas. El catalizador es un material que cataliza la reacción de los grupos amino y/o hidroxilo de(l) (los) correactivo(s) con un grupo isocianato. Puede también catalizar alguna reacción entre el poliéter base y el(los) compuesto(s) isocianato para injertar las partículas en el poliéter base. Catalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, aminas terciarias, amidinas cíclicas, fosfinas terciarias, varios quelatos de metales, sales metálicas ácidas, bases fuertes, varios alcoholatos y fenolatos metálicos, y sales metálicas de ácidos orgánicos. Los catalizadores de más importancia son los catalizadores de amina terciaria, amidinas cíclicas y catalizadores de estaño. Ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazabicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter, trietilendiamina y dimetilalquilaminas donde el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. A menudo se usan mezclas de estos catalizadores de amina terciaria.

25 Ejemplos de catalizadores de estaño son cloruro estánico, cloruro estañoso, octoato estañoso, oleato estañoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, otros compuestos de estaño de la fórmula $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, en donde R es alquilo o arilo y n es 0-2 y similares. Los catalizadores de estaño generalmente se usan en conjunto con uno o más catalizadores de amina terciaria, si se usan en absoluto. Los catalizadores tienden a ser catalizadores gelificantes fuertes, por eso se utilizan preferiblemente en cantidades pequeñas.

30 Los catalizadores se usan típicamente en cantidades pequeñas, cada catalizador se emplea, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 0,0015 a aproximadamente 5% en peso de poliéter base.

35 Puede incluirse un estabilizador en la mezcla de reacción. El estabilizador es un material que estabiliza las partículas contra la aglomeración y/o asentamiento. Ejemplos de materiales estabilizadores incluyen varios tipos de poliéteres funcionalizados tales como los descritos en el documento US 4.305.857, dispersiones de poliadiación de poliisocianato o poliurea previamente formadas (que también pueden funcionar como partículas semilla), varios tipos de tensioactivos y similares. Sin embargo, una ventaja de la presente invención es que tales estabilizadores añadidos separadamente y dispersiones de semilla no se necesitan para formar dispersiones que tienen partículas muy pequeñas y excelente estabilidad. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el proceso de la invención se realiza en ausencia de un estabilizador añadido separadamente y una dispersión de semilla.

40 La dispersión puede prepararse en presencia de 4% en peso o más agua, basado en el peso total de todos los materiales de partida, como se describe en el documento US 4.305.857 o en presencia de cantidades menores o incluso sin agua.

45 El orden de adición del poliéter base, poliisocianato, correactivo(s) e ingredientes reactivos opcionales generalmente no es crucial, siempre que la reacción de los correactivo(s) con el poliisocianato ocurra en presencia del poliéter base. A menudo es ventajoso dispersar el(los) correactivo(s) en el poliéter base antes de añadir el compuesto de poliisocianato. Sin embargo, es posible invertir este orden de adición, teniendo cuidado de no dejar que el poliisocianato reaccione extensivamente con el poliéter base. Uno puede también introducir el(los) correactivo(s) y compuestos de poliisocianato en el poliéter base simultáneamente, como a través de un cabezal mezclador.

50 El(los) correactivo(s) pueden añadirse en incrementos, y si hay dos o más correactivos diferentes, pueden añadirse en momentos diferentes. Por ejemplo, un correactivo de poliamina puede hacerse reaccionar primero con el

poliisocianato para formar partículas, seguido por la adición de un aminoalcohol o polioli que puede reaccionar además con los grupos isocianato restantes en las partículas para introducir grupos hidroxilo en la superficie de la partícula. Un correactivo monofuncional puede estar hacia el extremo de la reacción para bloquear cualquier grupo isocianato que no se hubiere consumido por el correactivo de poliamina.

- 5 Las condiciones para la reacción típicamente incluyen condiciones de agitación y/o de flujo turbulento, lo que ayuda a dispersar el(los) correactivo(s) en gotitas hasta el momento en el que reacciona(n) con compuestos de isocianato para formar partículas de polímero. Las condiciones de agitación y/o de flujo turbulento pueden proporcionarse de cualquier modo conveniente, usando cualquier aparato conveniente, tales como varios tipos de recipientes agitados, dispositivos de mezcla estáticos, dispositivos de mezcla ultrasónicos u otros dispositivos de agitación mecánica.
- 10 La mezcla de poliéter base, poliisocianato y correactivo(s) preferiblemente se mantiene bajo condiciones de agitación y/o de flujo turbulento hasta que el(los) correactivo(s) hayan reaccionado con grupos isocianato en la mezcla de poliéter base para formar partículas de poliurea. No es necesario mantener las condiciones de agitación o de flujo turbulento hasta que se consuman todos los grupos isocianato, siempre que la agitación se mantenga hasta que se hayan formado las partículas. Típicamente, las condiciones de agitación y/o de flujo turbulento se mantienen hasta que al menos un 50%, preferiblemente al menos un 75% de los grupos isocianato se hayan consumido.

15 La reacción puede realizarse a una temperatura de, por ejemplo, 0 a 100°C. Una temperatura elevada puede ser deseable para reducir el tiempo de reacción, pero esto a menudo no es necesario. Puede tornarse más difícil controlar el alcance de la reacción entre el poliéter base y las especies que contienen isocianato si la temperatura es demasiado alta, lo que puede conducir a una alta viscosidad del producto. Típicamente, el poliéter base, correactivo(s) y poliisocianato se mezclan mientras los componentes están a una temperatura de 0 a 100°C, preferiblemente 10 a 70°C y más preferiblemente 20 a 60°C. La mezcla después se deja reaccionar. Esto puede hacerse sin aplicarse calor adicional si se desea. La reacción de(l) (los) correactivo(s) y poliisocianato puede dar como resultado un aumento de temperatura incluso si no se aplica calor. Puede aplicarse enfriamiento si es necesario para evitar aumentos excesivos de temperatura debido al calor exotérmico de la reacción.

20 La reacción para formar las partículas típicamente requiere de 30 segundos a una hora, aunque esto depende de factores tales como la temperatura. Un tiempo de reacción más preferido es 1 minuto a 10 minutos, y en realizaciones específicas es 2 a 7 o 2 a 5 minutos. Puede requerirse un tiempo algo mayor para que esencialmente reaccionen todos los grupos isocianato.

El proceso para preparar la dispersión puede realizarse por lotes, en un proceso de semilotes o continuamente.

30 Una vez completada la reacción, la dispersión cruda puede extraerse o de otra manera tratarse para retirar los materiales sin reaccionar, los subproductos de reacción volátiles y similares. La extracción puede realizarse, por ejemplo, aplicando vacío, preferiblemente acompañada con calor a la dispersión a una temperatura elevada. Puede burbujearse un agente de extracción a través del producto para facilitar la remoción de estos materiales. Puede realizarse la filtración de la dispersión si se desea, pero una ventaja de la presente invención es que los aglomerados grandes, inestables tienden a formarse en cantidades muy pequeñas, si se forman, haciendo innecesaria la filtración en muchos casos. Por lo tanto, en algunas realizaciones, puede omitirse una etapa de filtración y usarse la dispersión sin filtración.

35 El producto es una dispersión de partículas de poliurea en el poliéter base. La dispersión puede contener, por ejemplo, 1 a 50%, 5 a 30%, 8 a 25% u 8 a 15% en peso de las partículas de poliurea dispersadas. A los fines de la presente invención, el peso de las partículas de poliurea dispersadas se considera que es el del peso combinado de poliisocianato, correactivo(s) y las partículas de cualquier dispersión de semilla que puedan añadirse en el proceso.

40 Una ventaja de la presente invención es que las dispersiones son altamente estables con partículas pequeñas. Las partículas de poliurea dispersadas a menudo tienen un diámetro de partícula en el intervalo de 15 a 500 nm. En realizaciones preferidas, al menos el 90% en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula de 15 a 500 nm y en realizaciones más preferidas al menos el 90% en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula de 15 a 400 nm.

45 Una dispersión preparada de acuerdo con la invención es útil en la fabricación de poliuretanos por reacción con un poliisocianato. Cuando se usan en tal aplicación, el poliéter base debe tener un promedio de al menos dos grupos hidroxilo por molécula. Si el poliéter base tiene menos de dos grupos hidroxilo por molécula, la dispersión debe combinarse con al menos otro material, preferiblemente un polioli poliéter que tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula.

50 La dispersión es útil para preparar bloques de espuma de poliuretano. En el proceso de formación de bloques de espuma, la dispersión de la invención se combina con un poliisocianato (y opcionalmente otros materiales reactivos de isocianato) y se hace reaccionar en presencia de un agente de soplado para formar la espuma. Los materiales de partida mezclados se dispensan en una región, típicamente una cubeta o cinta en movimiento, en las que reaccionan y se elevan sin restricción o bajo restricción mínima (tal como el peso de una película de plástico) y se curan para formar la espuma. Los métodos adecuados para fabricar bloques de espuma de poliuretano se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.582.840 y US 4.970.243.

Los poliisocianatos adecuados para uso en la fabricación de bloques de espuma de poliuretano flexible incluyen los descritos anteriormente.

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

Es muy preferido incluir un tensioactivo estabilizador de espuma en la formulación de espuma. El tensioactivo estabilizador de espuma ayuda a estabilizar las burbujas de gas formadas por el agente de soplado durante el proceso de formación de espuma hasta que el polímero se haya curado. Puede utilizarse una amplia variedad de tensioactivos de silicona como se usan comúnmente en la fabricación de espumas de poliuretano para fabricar las espumas con los polioles de polímero o dispersiones de esta invención. Ejemplos de tales tensioactivos de silicona están disponibles comercialmente con los nombres comerciales Tegostab™ (Th. Goldschmidt and Co.), Niax™ (GE OSi Silicones) y Dabco™ (Air Products and Chemicals).

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

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo Comparativo 1

Un diol de poli(óxido de propileno) bloqueado terminalmente con óxido de etileno que tiene un peso molecular de aproximadamente 4000 se carga en un matraz equipado con un agitador, termopar, condensador de embudo adicional y línea de nitrógeno. Bajo nitrógeno, se añade trietileno tetraamina al diol. La temperatura se lleva a 30°C y se inicia una purga de nitrógeno. A continuación, se añade un producto de MDI polimérico que tiene una funcionalidad de isocianato de 3,0 durante un periodo de 3 a 10 minutos. La cantidad de trietileno tetraamina y poliisocianato se seleccionan juntas para que (1) su peso combinado sea 10% del peso del diol y (2) se proporcionan aproximadamente 1,05 a 1,2 grupos amino por grupo isocianato. La adición lenta de poliisocianato minimiza el aumento de la temperatura exotérmica. Los contenidos del reactor se agitan durante aproximadamente una hora después de completar la adición de poliisocianato, y a continuación se calientan a 60°C durante 2-4 horas. A continuación, se añade una pequeña cantidad de aminobutanol para consumir cualquier grupo isocianato restante e introducir grupos hidroxilo en la superficie de las partículas. La reacción después de continúa hasta que todos los grupos isocianato se hayan consumido. Se obtiene una emulsión blancuzca viscosa. El tamaño de la partícula se determina diluyendo la dispersión en más del diol y después midiendo las partículas mediante métodos de dispersión de luz. El tamaño promedio de la partícula es de aproximadamente 500 nm.

Por comparación, el experimento anterior se duplica usando un MDI polimérico que tiene una funcionalidad de solo 2,3 y un poliéter terminado en amina con un peso molecular de 400 en lugar del trietileno tetraamina. El tamaño de la partícula es de aproximadamente 800 nm.

Ejemplos 2-5

Ejemplo 2 - Un diol de poli(óxido de propileno) bloqueado terminalmente con óxido de etileno que tiene un peso molecular de aproximadamente 4000 se carga en un matraz equipado con un agitador, termopar, condensador de embudo adicional y línea de nitrógeno. Bajo nitrógeno, se añade 3,5-di(metiltilio)-2,4-diaminotolueno al diol. La temperatura se lleva a 30°C y se inicia una purga de nitrógeno. A continuación, se añade un producto de MDI polimérico que tiene una funcionalidad de isocianato de 3,0 durante un periodo de 3 a 10 minutos. La cantidad de diamina y poliisocianato se seleccionan juntos para que (1) su peso combinado sea 5% del peso del diol y (2) se proporcionan aproximadamente 1,05 a 1,2 grupos amino por grupo isocianato. La adición lenta de poliisocianato minimiza el aumento de la temperatura exotérmica. Los contenidos del reactor se agitan durante aproximadamente una hora después de completar la adición de poliisocianato, y a continuación se calientan a 35°C durante 2-4 horas. A continuación, se añade una pequeña cantidad de aminobutanol para consumir cualquier grupo isocianato restante e introducir grupos hidroxilo en la superficie de las partículas. La reacción después de continúa hasta que todos los

ES 2 690 383 T3

grupos isocianato se hayan consumido. Se obtiene una emulsión blancuzca viscosa. El tamaño de la partícula se determina como el anterior, con los resultados que se indican en la siguiente Tabla.

5 El Ejemplo 3 se prepara de la misma manera general, excepto que las cantidades de poliisocianato y diamina se duplican para producir un contenido de sólidos de aproximadamente un 10%. El tamaño de la partícula es el que se indica en la Tabla.

El Ejemplo 4 se prepara de la misma manera que el Ejemplo 3, excepto que la temperatura se aumenta a 60°C antes de añadir los poliisocianatos y se mantiene a esa temperatura a través del proceso de reacción. El tamaño de la partícula es el que se indica en la Tabla.

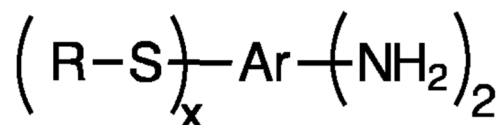
10 El Ejemplo 5 se prepara de la misma manera que el Ejemplo 3, excepto que la cantidad de aminobutanol se aumenta para introducir más grupos hidroxilo en las superficies de partículas. El tamaño de la partícula es el que se indica en la Tabla.

Tabla

Ej. N°	Temperatura de síntesis, °C	Sólidos, % en peso	Tamaño promedio de la partícula, nm
2	30/35	5,2	88
3	30/35	10,0	124
4	60/60	10,0	168
5	30/35	10,1	122

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una dispersión de partículas de polímero de poliurea en un poliéter base, que comprende (I) formar una mezcla agitada de (i) uno o más compuestos de poliisocianato, (ii) uno o más correactivos que incluyen al menos un 50% en peso de una diamina aromática sustituida con dialquiltio que tiene un peso equivalente de hasta 200 y un poliéter base que tiene un peso molecular de al menos 600, siempre que el(los) compuesto(s) de poliisocianato tenga(n) una funcionalidad promedio de al menos 2,8 y (II) hacer reaccionar el(los) correactivo(s) con el(los) compuesto(s) de poliisocianato en presencia del poliéter base, para formar la dispersión de partículas de poliurea en el poliéter base.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el compuesto de poliisocianato es una mezcla de uno o más difenilisocianatos de metileno y uno o más polifenilisocianatos de polimetileno.
3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el(los) compuesto(s) de poliamina constituye(n) al menos 50 por ciento en mol de los correactivos.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde los correactivos incluyen al menos una monoamina, un poliol o aminoalcohol.
5. El proceso de la reivindicación 4, en donde la monoamina, el poliol o aminoalcohol se selecciona de etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, ciclohexilamina, poliéter-monoaminas, trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, triisopropanolamina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, aminobutanol, polioxipropileno monoaminas, glicerina, trimetilolpropano, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, eritritol y pentaeritritol.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la diamina aromática sustituida con (alquiltio) tiene la estructura:



en donde x es un número de al menos 1, R representa un grupo alquilo sustituido inertemente y Ar representa una estructura de anillo aromático, y además en donde cada grupo R-S- y cada grupo —NH₂ está unido directamente a un carbono de anillo aromático del grupo Ar.

7. El proceso de la reivindicación 6, en donde la diamina aromática sustituida con (alquiltio) es 3,5-di(metilto)-2,4-tolueno diamina.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el poliéter base tiene un promedio de al menos 2 grupos hidroxilo y un peso equivalente de hidroxilo de al menos 300.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la dispersión tiene un contenido de sólidos de 8-25% en peso.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde al menos el 90% en volumen de las partículas dispersadas en la dispersión del producto tiene un tamaño de partícula de 15 a 500 nm.