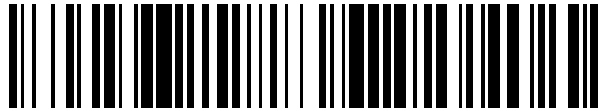


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 735**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/32** (2006.01)  
**C08G 18/40** (2006.01)  
**C08F 283/06** (2006.01)  
**C08F 283/00** (2006.01)  
**C08G 18/63** (2006.01)  
**C08G 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2012 PCT/US2012/069081**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13090325**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2012 E 12858031 (3)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2791194**

54 Título: **Polióles híbridos de PHD/PMPO para aplicaciones de espuma de poliuretano**

30 Prioridad:

**16.12.2011 US 201113327879**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.04.2019**

73 Titular/es:

**COVESTRO LLC (100.0%)  
1 Covestro Circle  
Pittsburgh, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**ADKINS, RICK, L. y  
NEAL, BRIAN, L.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 706 735 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 híbridos de PHD/PMPO para aplicaciones de espuma de poliuretano

**Antecedentes de la invención**

5 La presente invención se refiere a polioles de polímero híbridos y a un procedimiento para la preparación de estos polioles de polímero híbridos. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano a partir de estos polioles de polímero híbridos y a las espumas de poliuretano resultantes preparadas a partir de estos polioles de polímero híbridos.

10 Se conocen y se describen en la técnica diversos tipos de polioles cargados. Los polioles cargados son habitualmente dispersiones estables de partículas sólidas en un poliol base líquido. Más específicamente, los polioles cargados conocidos incluyen, por ejemplo, polioles de poliadición de poliisocianato (es decir, PIPA), polioles de poliurea y/o polihidrazodicarbonamida (es decir, PHD) y polioles de polímero (es decir, PMPO).

15 Las patentes básicas que se refieren a tales composiciones de poliol de polímero son Stamberger, documento de Patente de Estados Unidos Re. 28.715 (reexpedición del documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.383.351) y documento de Patente de Estados Unidos Re. 29.118 (reexpedición del documento de Patente de Estados Unidos N° 3.304.273). Como se describe en los mismos, se puede producir una dispersión estable de partículas de polímero en un poliol mediante polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados disueltos o dispersados en un poliol en presencia de un catalizador de radicales libres.

20 Desde entonces, se han expedido numerosas patentes que describen diversos avances, tales como aumento del contenido de sólidos, disminución de la viscosidad, aumento de la estabilidad, etc., en los polioles de polímero. Estas patentes incluyen, por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.652.639, 3.823.201, 3.850.861, 3.931.092, 4.014.846, 4.093.573, 4.148.840, 4.172.825, 4.208.314, 4.242.249, 4.342.840, 4.390.645, 4.394.491, 4.454.255, 4.458.038, 4.460.715, 4.550.194, 4.652.589, 4.745.153, 4.997.857, 5.196.476, 5.814.699, 5.990.185, 6.455.603, 7.160.975, 7.179.882, 7.759.423 y Re 32.733 (reexpedición del documento de Patente de Estados Unidos N° 4.463.107).

25 Se conoce que los polioles cargados son componentes reactivos con isocianato adecuados para la preparación de materiales de poliuretano, tales como espumas, elastómeros, etc. Los dos tipos principales de espumas de poliuretano son las denominadas espumas de bloque y espumas moldeadas. Las espumas de bloque se usan en las industrias de alfombras, mobiliario y artículos de cama. Los usos principales de la espuma de bloque son como subcapa de alfombra y acolchado de mobiliario. En el área de la espuma moldeada, la espuma moldeada de alta resiliencia (HR) es el tipo más común de espuma fabricada en el mercado. Las espumas moldeadas de HR se usan en la industria de la automoción para una diversidad de aplicaciones que abarcan desde asientos moldeados hasta acolchados de absorción de energía y similares. Dado que ha aumentado la demanda de polioles de polímero y ha aumentado la necesidad de propiedades mejores y mejoradas de los polioles de polímero, se han conseguido nuevos avances en la tecnología de polioles de polímero.

35 A pesar de los avances en la reducción de viscosidad y aumento del contenido de sólidos de los polioles de polímero, continúa existiendo la necesidad de una mejora adicional en la reducción de la viscosidad y el aumento del contenido de sólidos. En particular, existe la necesidad de una tecnología de polioles de polímero que maximice la reducción de viscosidad al tiempo que también proporcione un mecanismo viable para un mayor contenido de sólidos, mientras que aumente la estabilidad de los polioles de polímero.

40 Una forma de aumentar la estabilidad de los polioles de polímero es mediante la presencia de una cantidad minoritaria de un copolímero de injerto o adición formado *in situ* a partir de cadenas de polímero en crecimiento y moléculas de poliol. Se conocen diversos enfoques en la técnica. Estos incorporan habitualmente pequeñas cantidades de insaturación en el poliol, además de las que están presentes inherentemente en los polioles de polioxialquileo que se usan habitualmente en la formación de polioles de polímero. Diversas patentes, que incluyen los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.652.639, 3.823.201, y 3.850.861, el documento de Patente Británica 1.126.025 y los documentos de Patente Japonesa con números 52-005887 y 48-101494, utilizan este enfoque. El uso de "precursores estabilizadores", también denominados "macrómeros", que contienen un nivel particular de insaturación reactiva, se basa en la expectativa de que, durante la polimerización, en la preparación del poliol de polímero, se formarán cantidades adecuadas de estabilizador mediante la polimerización por adición del estabilizador precursor con una cadena de polímero en crecimiento. Los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.454.255, 4.458.038 y 4.460.715 describen el concepto general del uso de precursores estabilizadores en la polimerización.

55 Se conoce que un estabilizador preformado (PFS) es particularmente útil para preparar un poliol de polímero que tiene una menor viscosidad con alto contenido de sólidos. En los procedimientos de estabilizador preformado, se hace reaccionar un macrómero con monómeros para formar un copolímero compuesto por macrómero y monómeros. Estos copolímeros que comprenden un macrómero y monómeros se denominan habitualmente estabilizadores preformados (PFS). Las condiciones de reacción se pueden controlar de modo que una parte del copolímero precipite de la solución para formar un sólido. Los estabilizadores preformados pueden ser dispersiones

que tienen bajo contenido de sólidos (por ejemplo, de un 3 un 15 % en peso). Es preferente que se controlen las condiciones de reacción en las que se preparan los estabilizadores preformados de modo que el tamaño de partícula sea pequeño, permitiendo de ese modo que las partículas funcionen como "semillas" en la reacción del polioli de polímero.

5 Los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.196.476, 5.990.185, 6.013.731, 7.160.975 y 7.776.969 así como el documento de Patente EP 0786480 describen una diversidad de composiciones de estabilizador preformado. En general, estas se preparan mediante polimerización de un macrómero y uno o más monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres y un diluyente líquido en el que el estabilizador preformado es básicamente insoluble.

10 También se conocen y se describen en la técnica dispersiones estables de poliurea y/o polihidrazodicarbonamidas en un compuesto que contiene grupos hidroxilo (es decir, polioles PHD). Véanse, por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.089.835, 4.761.434, 4.847.320 y 5.342.855. Los polioles PHD comprenden habitualmente el producto de reacción de (1) uno o más poliisocianatos orgánicos, con (2) una o más poliaminas seleccionadas entre el grupo que consiste en (i) di y/o poliaminas que contienen grupos amino primario y/o secundario, (ii) hidrazinas, (iii) hidrazidas y (iv) las mezclas de los mismos. Se conoce que los polioles PHD dan como resultado espumas de poliuretano que tienen una resistencia a la combustión mejorada.

15 Los polioles PIPA (poliadición de poliisocianato) son otro tipo de polioles de polímero cargados. Los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.452.923, 4.438.252, 4.554.306, 5.292.778 y 7.674.853; los documentos de Patente GB con números 2102822 y 2072204; los documentos de Patente WO 94/12553 y WO 00/73364; y el documento de Patente EP 418039 describen diversos tipos de polioles PIPA y procedimientos para preparar estos polioles PIPA. Los polioles PIPA son generalmente productos de reacción de poliadición de un poliisocianato y un compuesto de bajo peso molecular que tiene una pluralidad de grupos hidroxilo, amina primaria y/o amina secundaria en presencia de polioles de alto peso molecular. También se conoce que estos polioles de polímero cargados son adecuados en la preparación de espumas de bloque y moldeadas.

25 El documento de Patente de Estados Unidos 7.678.840 desvela sistemas reactivos para espumas de poliuretano NVH de carga de cavidades que presentan una reducción de emisiones de MDI. Estos sistemas reactivos comprenden un poli(fenilisocianato) de polimetileno que tiene contenidos poliméricos y monoméricos dentro de intervalos especificados, y contenidos de MDI isomérico dentro de los intervalos especificados; con un componente reactivo con isocianato; en presencia de al menos un catalizador y agua. Un componente reactivo con isocianato adecuado, como se describe en los ejemplos de trabajo, comprende una mezcla de polioles que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 6425 y una funcionalidad promedio de aproximadamente 3,1, que comprende al menos un polioli de polímero que tiene aproximadamente un 43 % de sólidos de SAN y al menos un poliéter polioli iniciado con amina.

30 Como se ha analizado anteriormente, los polioles PHD, los polioles PIPA y los polioles de polímero SAN son todos bien conocidos en el campo de la química del poliuretano. También es de conocimiento general que las espumas de poliuretano se pueden preparar a partir de estos tipos diversos de polioles modificados con polímero. Continúa existiendo la necesidad de mejoras adicionales en las propiedades de la espuma, particularmente, la inflamabilidad, reducción de COV, etc.

35 Los novedosos polioles de polímero híbridos de la presente invención ofrecen distintas ventajas que no están disponibles en los polioles de polímero disponibles en el mercado en la actualidad. Estas incluyen una mejora de la inflamabilidad en las espumas preparadas a partir de estos novedosos polioles de polímero y menor cantidad de COV (compuestos orgánicos volátiles) presentes en las espumas, en comparación con los polioles de polímero disponibles en el mercado en la actualidad. Se descubrió sorprendentemente que estas ventajas se podían incluir en los polioles de polímero por sustitución de un polioli PHD o un polioli PIPA por una parte o la totalidad del polioli de base líquido (habitualmente, un poliéter polioli) en la composición del polioli de polímero cargado. Esto no se ha desvelado o sugerido previamente.

### **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a polioles de polímero híbridos y a un procedimiento para la preparación de estos polioles de polímero híbridos.

50 Más específicamente, la presente invención se refiere a polioles de polímero híbridos que son polioles de polímero estables y de baja viscosidad. Estos polioles de polímero híbridos comprenden el producto de polimerización por radicales libres de (A) un componente de polioli de base que comprende: (1) del 1 al 100 % en peso de un polioli modificado con polímero seleccionado entre el grupo que consiste en: (a) una o más dispersiones de una poliurea y/o polihidrazodicarbonamida en un compuesto que contiene grupos hidroxilo y (b) uno o más polioles de poliadición de poliisocianato; y (2) del 0 al 99 % en peso de un polioli que tiene una funcionalidad de 2 a 6, y un índice de OH de 20 a 500; en los que la suma de los porcentajes en peso de (A)(1) y (A)(2) totaliza un 100 % en peso del componente (A); (B), opcionalmente, un estabilizador preformado; y (C) uno o más monómeros etilénicamente insaturados; en presencia de: (D) un iniciador de polimerización por radicales libres; y (E), opcionalmente, un agente

de control de polímero; en los que el contenido de sólidos del poliol de polímero híbrido varía del 20 al 70 % en peso y comprende (i) del 11 al 60 % en peso de poliureas y/o polihidrazodicarbonamidas o productos de poliadición de poliisocianato, y (ii) del 40 al 99 % en peso de copolímeros de injerto que comprenden los monómeros etilénicamente insaturados, totalizando la suma de los porcentajes en peso de (i) y (ii) un 100 % en peso de los sólidos del poliol de polímero híbrido.

Estos polioles de polímero híbridos se preparan mediante polimerización por radicales libres de: (A) un componente de poliol de base que comprende: (1) del 1 al 100 % en peso de un poliol modificado con polímero seleccionado entre el grupo que consiste en: (a) una o más dispersiones de una poliurea y/o polihidrazodicarbonamida en un compuesto que contiene grupos hidroxilo y (b) uno o más polioles de poliadición de poliisocianato; y (2) del 0 al 99 % en peso de un poliol que tiene una funcionalidad de 2 a 6, y un índice de OH de 20 a 500; en los que la suma de los porcentajes en peso de (A)(1) y (A)(2) totaliza un 100 % en peso del componente (A); (B), opcionalmente, un estabilizador preformado; y (C) uno o más monómeros etilénicamente insaturados; en presencia de: (D) un iniciador de polimerización por radicales libres; y (E), opcionalmente, un agente de control de polímero; en los que el poliol de polímero híbrido resultante tiene un contenido de sólidos del 20 al 70 % en peso, que comprende (i) del 1 al 60 % en peso de poliureas y/o polihidrazodicarbonamidas o productos de poliadición de poliisocianato, y (ii) del 40 al 99 % en peso de copolímeros de injerto que comprenden los monómeros etilénicamente insaturados, totalizando la suma de los porcentajes en peso de (i) y (ii) un 100 % en peso de los sólidos del poliol de polímero híbrido.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a espumas que comprenden estos polioles de polímero híbridos. Estas espumas comprenden el producto de reacción de un componente de poliisocianato con un componente reactivo con isocianato que comprende los polioles de polímero híbridos que se describen en el presente documento.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de espumas a partir de estos polioles de polímero. Este procedimiento comprende la reacción de un componente de poliisocianato con un componente reactivo con isocianato que comprende los polioles de polímero híbridos del presente documento, en presencia de un agente de soplado y al menos un catalizador, en condiciones adecuadas para formar espuma de poliuretano. Estas espumas de poliuretano comprenden el producto de reacción de un componente de poliisocianato con un componente reactivo con isocianato que comprende los polioles de polímero híbridos de la presente invención, en presencia de un agente de soplado y al menos un catalizador.

#### **Descripción detallada de la invención**

Excepto en los ejemplos operativos, o en los casos en los que se indique otra cosa, se entiende que todos los números que expresan cantidades, porcentajes, índices de OH, funcionalidades y así sucesivamente en la presente memoria descriptiva están modificados en todos los casos con el término "aproximadamente".

Todos los intervalos que se exponen en el presente documento pretenden ser inclusivos en los puntos de los extremos, a menos que se indique expresamente otra cosa.

Como se usa en el presente documento, los siguientes términos tienen los siguientes significados.

El término "monómero" significa la forma individual sin polimerizar de un compuesto químico que tiene un peso molecular relativamente bajo, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo y similares.

La expresión "monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres" significa un monómero que contiene insaturación etilénica ( $>C = C<$ , es decir, dos átomos de carbono con un doble enlace) que es capaz de someterse a reacciones de polimerización de adición inducidas por radicales libres.

La expresión "estabilizador preformado" se define como un producto intermedio obtenido por reacción de un macrómero que contiene insaturación reactiva (por ejemplo, acrilato, metacrilato, maleato, etc.) con monómeros (es decir, acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo, etc.), opcionalmente, en un agente de control de polímero, PCA, (es decir metanol, isopropanol, tolueno, etilbenceno, etc.) y/o, opcionalmente, en un poliol, para obtener un copolímero (dispersión que tiene, por ejemplo, un bajo contenido de sólidos (por ejemplo,  $< 20\%$ ), o injertos solubles, etc.).

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

La expresión "poliol de polímero" se refiere a una dispersión estable de sólidos poliméricos (preferentemente sólidos de estireno/acrilonitrilo) en una composición de poliol y se produce habitualmente mediante polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados en un poliol de base en presencia de un catalizador de radicales libres para formar una dispersión estable de partículas de polímero en el poliol. Estos polioles de polímero tienen la valiosa propiedad de conferir, por ejemplo, a las espumas de poliuretano y a los elastómeros producidos a partir de las mismas, propiedades de mayor soporte de carga que las que proporcionan los correspondientes polioles sin modificar.

Como se usa en el presente documento, la expresión "poliol de polímero híbrido" se refiere a un poliol de polímero que contiene dos tipos diferentes de sólidos, uno de los que comprende dispersiones de monómeros etilénicamente insaturados, tales como sólidos de SAN (estireno/acrilonitrilo) y el otro comprende dispersiones de poliureas y/o dispersiones de polihidrazodicarbonamidas. Estos polioles de polímero híbridos también son dispersiones estables de los dos tipos diferentes de sólidos en un componente de poliol de base.

Como se usa en el presente documento, la "viscosidad" se mide en centistokes (cSt) a 25 °C en un viscosímetro Cannon Fenske.

Como se usa en el presente documento, la expresión "peso molecular" se refiere al peso molecular promedio en número, a menos que se especifique otra cosa.

De acuerdo con la presente invención, el componente de poliol de base del presente documento comprende

(1) del 1 al 100 % (preferentemente del 2 al 80 %, más preferentemente del 5 al 50 % y lo más preferentemente del 10 al 30 %) en peso de un poliol modificado con polímero seleccionado entre el grupo que consiste en

(a) una o más poliureas y/o polihidrazodicarbonamidas en un compuesto que contiene grupos hidroxilo

y

(b) uno o más polioles de adición de poliisocianato;

y

(2) del 0 al 99 % (preferentemente del 2 al 80 % más preferentemente del 50 al 95 % y lo más preferentemente del 70 al 90 %) en peso de un poliol que tiene una funcionalidad de 2 a 6 (preferentemente de 2 a 4, más preferentemente de 2 a 3) y un índice de OH de 20 a 500 (preferentemente de 25 a 300, más preferentemente de 30 a 150);

en el que la suma de los porcentajes en peso de (A)(1) y (A)(2) totaliza un 100 % en peso del componente (A).

Las poliureas y/o polihidrazodicarbonamidas adecuadas en un compuesto que contiene grupos hidroxilo incluyen los productos de reacción de (i) al menos un poliisocianato orgánico, con (ii) uno o más compuestos funcionales de amina seleccionados entre el grupo que consiste en di y/o poliaminas que contienen grupos amino primario y/o secundario, hidrazinas, hidrazidas y las mezclas de las mismas; en un compuesto que contiene grupos hidroxilo. Tales polioles PHD se conocen y se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.089.835, 4.761.434, 4.847.320 y 5.342.855.

Un poliol PHD preferido para la presente invención comprende el producto de reacción de diisocianato de tolueno e hidrato de hidrazina en un poliéter poliol que tiene una funcionalidad de 3 y un índice de OH de aproximadamente 35 que se prepara por alcoxilación de glicerina con óxido de propileno y óxido de etileno. Este poliol PHD tiene una funcionalidad de 3 y un índice de OH de 28.

Los polioles PIPA adecuados incluyen los polioles modificados con polímero que comprenden el producto de reacción de un componente de isocianato con una olamina, preferentemente una alcanolamina, en presencia de un poliol. Polioles PIPA adecuados para la presente invención se conocen y se desvelan, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.374.209 y 5.292.778.

Se considera que los componentes (1) y (2) del poliol de base (A) son mutuamente excluyentes entre sí para los fines de la presente invención.

Los polioles adecuados que se usan como componente (2) del componente de poliol de base de la presente invención incluyen, por ejemplo, poliéter polioles. Los poliéter polioles adecuados incluyen los que tienen una funcionalidad de al menos aproximadamente 2 y más preferentemente al menos aproximadamente 3. La funcionalidad de los poliéter polioles adecuados es menor o igual que aproximadamente 6, preferentemente menor o igual que aproximadamente 5 y lo más preferentemente menor o igual que aproximadamente 4. Los poliéter polioles adecuados también pueden tener funcionalidades que varían entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive. Los índices de OH de los poliéter polioles adecuados es al menos aproximadamente 20, preferentemente al menos aproximadamente 25, más preferentemente al menos aproximadamente 30 y lo más preferentemente al menos aproximadamente 35. Los poliéter polioles también tienen habitualmente índices de OH menores o iguales que aproximadamente 500, preferentemente menores o iguales que aproximadamente 300, más preferentemente menores o iguales que aproximadamente 150 y lo más preferentemente menores o iguales que aproximadamente 70. Los poliéter polioles adecuados también pueden tener índices de OH que varían entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, inclusive.

Los poliéter polioles adecuados también pueden tener funcionalidades que varían de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 y lo más preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 4; e índices de OH que varían de aproximadamente 20 a 500, preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 300, más preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 150 y lo más preferentemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 70.

## ES 2 706 735 T3

Como se usa en el presente documento, el índice de hidroxilo se define como el número de miligramos de hidróxido potásico que se requieren para la hidrólisis completa del derivado completamente ftalado preparado a partir de 1 gramo de polioli. El índice de hidroxilo también se puede definir mediante la ecuación:

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

5 en la que:

OH: representa el índice de hidroxilo del polioli,

f: representa la funcionalidad del polioli, es decir, el número promedio de grupos hidroxilo por molécula de polioli  
y

p. mol. representa el peso molecular promedio en número del polioli.

10 Los ejemplos de tales compuestos incluyen polioxietilenglicoles, trioles, tetraoles y polioles de mayor funcionalidad, polioxipropilenglicoles, trioles, tetraoles y polioles de mayor funcionalidad, mezclas de los mismos, etc. Cuando se usan mezclas, el óxido de etileno y el óxido de propileno se pueden añadir simultánea o secuencialmente para proporcionar bloques internos, bloques terminales o una distribución aleatoria de los grupos oxietileno y/o los grupos oxipropileno en el poliéter polioli. Los compuestos de inicio o iniciadores adecuados para estos compuestos incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, trimetilol-propano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, etilendiamina, tolueno diamina, etc. Por alcoxilación del compuesto de inicio, se puede formar un poliéter polioli adecuado para el componente de polioli de base. La reacción de alcoxilación se puede catalizar usando cualquier catalizador convencional que incluye, por ejemplo, hidróxido potásico (KOH) o un catalizador de cianuro metálico doble (DMC).

20 Otros polioles adecuados para el polioli de base de la presente invención incluyen aductos de óxido de alquileo de azúcares y derivados de azúcar no reductores, aductos de óxido de alquileo de fósforo y ácidos polifosforosos, aductos de óxido de alquileo de polifenoles, polioles preparados a partir de aceites naturales, tales como, por ejemplo, aceite de ricino, etc., y aductos de óxido de alquileo de polihidroxicarbonos, distintos a los que se han descrito anteriormente.

25 Los aductos de óxido de alquileo de polihidroxicarbonos ilustrativos incluyen, por ejemplo, aductos de óxido de alquileo de 1,3-dihidroxiopropano, 1,3-dihidroxiбутано, 1,4-dihidroxiбутано, 1,4-, 1,5- y 1,6-dihidroxihexano, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6- y 1,8-dihidroxiocetano, 1,10-dihidroxi-decano, glicerol, 1,2,4-trihidroxiбутано, 1,2,6-trihidroxihexano, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol, caprolactona, policaprolactona, xilitol, arabitol, sorbitol, manitol y similares.

30 Otros polioles que se pueden emplear incluyen los aductos de óxido de alquileo de azúcares no reductores, en los que los alcóxidos tienen de 2 a 4 átomos de carbono. Los azúcares y derivados de azúcar no reductores incluyen sacarosa, alquil glicósidos, tales como metil glicósido, etil glicósido, etc., glicol glicósidos, tales como etilenglicol glicósido, propilenglicol glicósido, glicerol glicósido, 1,2,6-hexanotriol glicósido, etc., así como aductos de óxido de alquileo de los alquil glicósidos que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.073.788.

35 Otros polioles adecuados incluyen los polifenoles y preferentemente los aductos de óxido de alquileo de los mismos en los que los óxidos de alquileo tienen de 2 a 4 átomos de carbono. Entre los polifenoles que son adecuados se incluyen, por ejemplo, bisfenol A, bisfenol F, productos de condensación de fenol y formaldehído, las resinas novolac, productos de condensación de diversos compuestos fenólicos y acroleína, incluyendo los 1,1,3-tris(hidroxi-fenil)propanos, productos de condensación de diversos compuestos fenólicos y glioxal, glutaraldehído y otros dialdehídos, incluyendo los 1,1,2,2-tetraquis (hidroxifenol)etanos, etc.

40 Los aductos de óxido de alquileo de fósforo y ácido polifosforoso también son polioles útiles. Estos incluyen óxido de etileno, 1,2-epoxi-propano, los epoxibutanos, 3-cloro-1,2-epoxipropano, etc. como óxidos de alquileo preferidos. Resultan deseables para su uso en el presente documento el ácido fosfórico, el ácido fosforoso, los ácidos polifosfóricos, tales como, el ácido tripolifosfórico, los ácidos polimetafosfóricos, etc.

45 También se debería entender que se pueden usar las combinaciones o mezclas de diversos polioles útiles, si se desea. Con polioles distintos de los tipos preferidos, los contenidos útiles de monómero y el monómero o monómeros pueden variar algo. De forma análoga, puede resultar deseable o incluso necesario modificar el estabilizador de la presente invención cuando se usan tales polioles distintos. Esto se puede llevar a cabo siguiendo los criterios que se analizan en lo sucesivo en el presente documento con respecto a los estabilizadores que se usan para los polioles preferidos.

50 De acuerdo con la presente invención, un estabilizador preformado está presente opcionalmente durante la polimerización por radicales libres de un componente de polioli de base con uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Los estabilizadores preformados adecuados para la presente invención incluyen los que se conocen en la técnica e incluyen, sin limitación, los que se describen en las referencias que se analizan en el presente documento. Los estabilizadores preformados preferidos incluyen los que se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.148.840 (Shah), 5.196.476 (Simroth), 5.364.906 (Critchfield) 5.990.185 (Fogg), 6.013.731 (Holeschovsky y col.), 7.179.882 (Adkins, y col.), y 6.455.603 (Fogg). Las

composiciones de estabilizador preformado preferidas para la presente invención son las que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.179.882 de la columna 8, línea 21 a columna 13, línea 36.

Los compuestos adecuados que se usan como monómeros etilénicamente insaturados, es decir, el componente (C) de la presente invención, incluyen, por ejemplo, los monómeros etilénicamente insaturados que se han descrito anteriormente con respecto al estabilizador preformado. Los monómeros adecuados incluyen, por ejemplo, dienos conjugados alifáticos, tales como butadieno e isopreno; monómeros aromáticos de monovinilideno, tales como estireno,  $\alpha$ -metil-estireno, (t-butil)estireno, cloroestireno, cianoestireno y bromoestireno; ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y ésteres de los mismos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de butilo, ácido itacónico, anhídrido maleico y similares; nitrilos y amidas  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetil acrilamida, N-(dimetilaminometil)acrilamida y similares; ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo; vinil éteres, vinil cetonas, haluros de vinilo y vinilideno, así como una gran diversidad de otros materiales etilénicamente insaturados que son copolimerizables con el aducto monomérico o el monómero reactivo mencionado anteriormente. Se entiende que las mezclas de dos o más de los monómeros mencionados anteriormente también se emplean adecuadamente en la preparación del estabilizador preformado. De los monómeros anteriores, se prefieren los monómeros aromáticos de monovinilideno, particularmente estireno, y los nitrilos etilénicamente insaturados, particularmente acrilonitrilo. De acuerdo con este aspecto de la presente invención, se prefiere que estos monómeros etilénicamente insaturados incluyan estireno y sus derivados, acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y cloruro de vinilideno, siendo estireno y acrilonitrilo monómeros particularmente preferidos.

Se prefiere que el estireno y el acrilonitrilo se usen en cantidades suficientes de modo que la relación en peso de estireno con respecto a acrilonitrilo (S:AN) sea de aproximadamente 80:20 a 20:80, más preferentemente de aproximadamente 75:25 a 25:75. Estas relaciones son adecuadas para los polioles de polímero y los procedimientos de preparación de los mismos, independientemente de si comprenden los macrómeros etilénicamente insaturados o los estabilizadores preformados de la presente invención.

De acuerdo con la presente invención, los novedosos polioles de polímero híbridos del presente documento tendrán un contenido total de sólidos en el intervalo del 20 al 70 % en peso, preferentemente del 25 al 65 % y más preferentemente del 30 al 60 % en peso. El contenido total de sólidos comprende (i) del 1 al 60 % (preferentemente del 3 al 55 %, más preferentemente del 5 al 50 %) en peso de poliureas y/o PHD o productos de poliadición de poliisocianato (PIPA); y (ii) del 40 al 99 % (preferentemente del 45 al 97 %, más preferentemente del 50 al 95 %) en peso de copolímeros de injerto que comprenden los uno o más monómeros etilénicamente insaturados, totalizando la suma de los porcentajes en peso de (i) y (ii) un 100 % en peso del contenido total de sólidos presente en el poliol de polímero híbrido.

Los ejemplos de iniciadores de radicales libres adecuados como componente (D) de la presente invención incluyen iniciadores, tales como, por ejemplo, peróxidos, incluyendo hidroperóxidos tanto de alquilo como de arilo, persulfatos, perboratos, percarbonatos, compuestos azoicos, etc. Algunos ejemplos específicos incluyen catalizadores, tales 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'-azobis-(2-metilbutironitrilo), etc.

La cantidad de iniciador de radicales libres que se usa en el presente documento no es crítica y puede variar dentro de amplios límites. En general, la cantidad de iniciador varía de aproximadamente el 0,01 al 2 % en peso, basado en un 100 % en peso del poliol de polímero final. Un aumento en la concentración del catalizador da como resultado el aumento en la conversión de monómeros hasta un determinado punto, pero pasado este, el aumento adicional no da como resultado un aumento considerable en la conversión. La concentración del catalizador particular seleccionada será habitualmente un valor óptimo, teniendo en consideración todos los factores, incluyendo los costes.

Los agentes de control de polímero, el componente (E), están presentes, opcionalmente, en los polioles de polímero híbridos estables y de baja viscosidad del presente documento. Los agentes de control de polímero (PCA) adecuados para la presente invención incluyen, por ejemplo, los que se conoce que son útiles en polioles de polímero y en los procedimientos de preparación de polioles, tales como los que se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.953.393, 4.119.586, 4.463.107, 5.324.774, 5.814.699, 7.179.882 y 6.624.209. Algunos ejemplos de compuestos adecuados que se usan como agentes de control de polímero incluyen diversos mono-oles (es decir, monohidroxi alcoholes), hidrocarburos aromáticos, éteres y otros líquidos.

Los agentes de control de polímero también se denominan comúnmente moderadores de reacción. Estos se conocen por controlar el peso molecular del poliol de polímero. Siempre que el compuesto que se usa como agente de control de polímero no afecte de forma adversa al rendimiento del poliol de polímero, este resulta adecuado para su uso en la práctica de la invención. Son preferidos los mono-oles debido a su facilidad de retirada de la composición final de polímero/poliol. Se pueden usar mezclas de uno o más mono-oles como agentes de control de polímero. La selección del mono-ol no es estrictamente crítica. No deberían formar dos fases en las condiciones de reacción y se deberían retirar fácilmente del polímero/poliol híbrido final.

Los agentes de control de polímero adecuados incluyen, por ejemplo, uno o más mono-oles, que son habitualmente un alcohol que contiene al menos un átomo de carbono, tales como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol, t-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, alcohol alílico y similares, y las mezclas de los mismos. El mono-ol preferido es isopropanol. Otros agentes de control de polímero conocidos incluyen compuestos, tales como, por ejemplo, etilbenceno y tolueno. De acuerdo con la presente invención, los agentes de control de polímero más preferidos incluyen isopropanol, etanol, terc-butanol, tolueno, etilbenceno, etc.

Los agentes de control de polímero se pueden usar en forma sustancialmente pura (es decir, como están disponibles en el mercado) o se pueden recuperar forma bruta del procedimiento del poliol de polímero y reusarse como tales. Por ejemplo, si el agente de control de polímero es isopropanol, se puede recuperar del procedimiento del poliol de polímero y usarse en cualquier punto en una campaña de producto posterior en la que esté presente el isopropanol (es decir, tal como en la producción de PFS A y PFS B en la Tabla 1 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.179.882). La cantidad de agente de control de polímero en bruto en el agente de control de polímero total puede variar entre cualquier punto del 0 hasta el 100 % en peso.

La cantidad total de agente de control de polímero (PCA) presente en los polioles de polímero de la presente invención varía de más de aproximadamente el 3,0 % a aproximadamente el 20 % (preferentemente del 4,0 al 15 %, más preferentemente del 5 al 10 %) en peso, basado en el peso total del poliol de polímero.

La cantidad de agente de control de polímero que se va a emplear en la presente invención es mayor de aproximadamente el 3,0 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente el 3,5 %, más preferentemente al menos aproximadamente el 4,0 % y lo más preferentemente al menos aproximadamente el 5,0 % en peso, basado en el 100 % en peso de todos los componentes que comprenden el poliol de polímero, antes de la retirada del producto, (es decir, los componentes (A), (B), (C), (D) y (E)). La cantidad de agente de control de polímero total también se emplea en cantidades menores o iguales que el 20 % en peso, preferentemente menores o iguales que aproximadamente el 15 %, más preferentemente menores o iguales que el 10 % y lo más preferentemente menores o iguales que aproximadamente el 7 % en peso, basado en el peso total de todos los componentes cargados en el reactor. La cantidad de agente de control de polímero total se puede emplear en cualquier cantidad que varíe entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores.

Además, el poliol de polímero híbrido y el procedimiento de preparación del poliol de polímero híbrido pueden comprender, opcionalmente, un agente de transferencia de cadena. El uso de agentes de transferencia de cadena y su naturaleza se conocen en la técnica. Los ejemplos de materiales adecuados incluyen compuestos, tales como mercaptanos que incluyen, por ejemplo, dodecano tiol, etano tiol, octano tiol, tolueno tiol, etc., hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo, etc., aminas, tales como dietilamina, enol-éteres, etc. Si se usa en la presente invención, el agente de transferencia de cadena se usa preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 2 % en peso, más preferentemente de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 1 % en peso, basado en el peso total del poliol de polímero híbrido (antes de la retirada).

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

El intervalo de temperatura no es crítico y puede variar de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 140 °C o quizá mayor, siendo el intervalo preferido de 115 °C a 125 °C. Como se ha indicado anteriormente, el catalizador y la temperatura se deberían seleccionar de modo que el catalizador tenga una tasa razonable de descomposición con respecto al tiempo de residencia en el reactor para un reactor de flujo continuo o el tiempo de alimentación para un reactor semicontinuo.

Las condiciones de mezclado que se emplean son las que se obtienen usando un reactor de mezcla invertida (por ejemplo, un matraz de agitación o una autoclave de agitación). Los reactores de este tipo mantienen la mezcla de reacción relativamente homogénea y de ese modo evitan la localización de altas relaciones de monómero con respecto a poliol, tal como se produce en reactores tubulares cuando tales reactores operan con todo el monómero añadido al principio en el reactor. Además, se puede obtener una mezcla más eficaz mediante el uso de una bomba externa en un bucle circundante de la sección del reactor. Por ejemplo, se puede retirar una corriente de contenidos del reactor desde el fondo del reactor a través de una tubería externa y devolverla a la parte superior del reactor (o viceversa) con el fin de aumentar la mezcla interna de los componentes. Este bucle externo puede contener un intercambiador térmico, si se desea.

Las espumas de la invención comprenden el producto de reacción de un poliisocianato, con un componente reactivo con isocianato que comprende los novedosos polioles de polímero híbridos que se describen en el presente documento, en presencia de un agente de soplado y al menos un catalizador. Además, también pueden estar presentes agentes de reticulación, prolongadores de cadena, tensioactivos y otros aditivos y agentes auxiliares que



se conoce que son útiles en la preparación de espumas.

5 El procedimiento de preparación de las espumas comprende hacer reaccionar un componente de poliisocianato, con un componente reactivo con isocianato que comprende los novedosos polioles de polímero híbridos del presente documento, en presencia de un agente de soplado y al menos un catalizador. Además, también pueden estar presentes agentes de reticulación, prolongadores de cadena, tensioactivos y otros aditivos y agentes auxiliares.

Los poliisocianatos adecuados comprenden los que se conocen en la técnica, particularmente los poliisocianatos aromáticos, tales como, por ejemplo, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, etc. Estos se conocen en el campo de la química del poliuretano.

10 El componente reactivo con isocianato puede comprender el 100 % en peso de los novedosos polioles de polímero híbridos que se describen en el presente documento. También puede comprender del 0 al 95 % en peso de un componente reactivo con isocianato convencional, tal como, por ejemplo, un polioxialquilen polioliol, un poliéter polioliol, un poliéster polioliol, etc. También pueden estar presentes componentes reactivos con isocianato de peso molecular inferior, tales como reticuladores y/o prolongadores de cadena.

15 De acuerdo con la presente invención, las espumas (preferentemente, las espumas moldeadas) se pueden preparar a partir de un componente reactivo con isocianato que comprende (1) del 5 al 100 % (preferentemente del 10 al 75 %, más preferentemente del 15 al 70 %, lo más preferentemente del 20 al 65 % y lo más particularmente preferente del 25 al 50 %) en peso del polioliol de polímero híbrido que se describe en el presente documento, y (2) del 0 al 95 % (preferentemente del 25 al 90 %, más preferentemente del 30 al 85 %, lo más preferentemente del 35 al 80 % y lo más particularmente preferente del 50 al 75 %) en peso de un componente reactivo con isocianato convencional, tal como un poliéter polioliol, un poliéster polioliol, un polioxialquilen polioliol, etc. La suma de los porcentajes en peso de los componentes (1) y (2) totaliza un 100 % en peso del componente reactivo con isocianato que se usa para preparar las espumas en el presente documento.

El agua es el agente de soplado preferido. Sin embargo, también se puede usar prácticamente cualquier otro agente de soplado conocido.

25 Los catalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, catalizadores de amina, catalizadores de estaño y otros catalizadores que se conoce que son adecuados para la preparación de poliuretanos.

30 Los siguientes ejemplos ilustran, adicionalmente, detalles para la preparación y el uso de las composiciones de la presente invención. La invención, que se ha expuesto en la divulgación precedente, no queda limitada ni en espíritu ni en ámbito por estos ejemplos. Los expertos en la materia entenderán fácilmente que se pueden usar variaciones conocidas de las condiciones y procedimientos de los siguientes procedimientos preparativos para preparar estas composiciones. A menos que se indique otra cosa, todas las temperaturas son en grados Celsius y todas las partes y porcentajes son partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente.

### **Ejemplos**

Los siguientes componentes se usaron en los ejemplos de trabajo de la presente invención.

35 **Poliol A:** poliéter polioliol iniciado con glicerina producido por reacción de óxido de propileno y óxido de etileno en presencia de un catalizador de potasio y refinado para retirar el catalizador. El polioliol tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 35, un contenido de EO de aproximadamente el 20 % y una viscosidad de aproximadamente 865 cSt.

40 **Poliol B:** poliéter polioliol iniciado con glicerina producido por reacción de óxido de propileno y óxido de etileno en presencia de un catalizador de potasio y refinado para retirar el catalizador. El polioliol tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 60, un contenido de EO de aproximadamente el 17 % y una viscosidad de aproximadamente 460 cSt.

45 **Poliol C:** poliéter polioliol iniciado con propilenglicol producido por reacción de óxido de propileno y óxido de etileno en presencia de un catalizador de hidróxido de potasio y refinado para retirar el catalizador. Este polioliol tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 40, una funcionalidad de aproximadamente 2, un contenido de EO de aproximadamente el 16 % y una viscosidad de aproximadamente 520 cSt.

50 **Poliol D:** poliéter polioliol iniciado con glicerina/sorbitol producido por reacción de óxido de propileno y óxido de etileno en presencia de un catalizador de potasio y refinado para retirar el catalizador. Este polioliol tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 31,5, una funcionalidad de aproximadamente 2,9, un contenido de EO de aproximadamente el 17-18 % y una viscosidad de aproximadamente 1400 cSt.

55 **Poliol PHD A:** dispersión de una polihidrazodicarbonamida en un compuesto que contiene grupos hidroxilo, preparada por reacción de hidrato de hidrazina con diisocianato de tolueno, en presencia de Polioliol A, que tiene una funcionalidad de aproximadamente 3, un índice de OH de aproximadamente 28 y un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 %.

**SAN PMPO Z:** dispersión de estireno/acrilonitrilo en Polioliol A que tiene un contenido de sólidos del 43 %, una funcionalidad de 3 y un índice de OH de aproximadamente 20.

	<u>SAN:</u>	estireno:acrilonitrilo en una relación en peso de 63,5 a 36,5.
	<u>AIBN:</u>	2,2'-azobisisobutironitrilo, un iniciador de polimerización por radicales libres disponible en el mercado como VAZO 64 a través de E.I. Du Pont de Nemours y Co.
5	<u>Iso A:</u>	diisocianato de tolueno que comprende el 80 % en peso del isómero 2,4 y el 20 % en peso del isómero 2,6.
	<u>DEOA-LF:</u>	mezcla del 85% en peso de dietanolamina y el 15 % en peso de agua.
	<u>Catalizador A:</u>	catalizador de amina, disponible en el mercado a través de Momentive Performance Materials como NIAX A-1.
	<u>Catalizador B:</u>	catalizador de amina, disponible en el mercado a través de Air Products como DABCO 33LV.
10	<u>DC 5164:</u>	tensioactivo de silicio disponible en el mercado como DC 5164.
	<u>DC 5169:</u>	tensioactivo de silicio disponible en el mercado como DC 5169.
	<u>Viscosidad:</u>	las viscosidades se midieron con un viscosímetro Cannon Fenske (cSt).

PREPARACIÓN DE POLIOL DE POLÍMERO:

15 Esta serie de ejemplos se refiere a la preparación de poliols de polímero. A menos que se indique otra cosa, todos los poliols de polímero híbridos se fabricaron de forma similar al Polioli de Polímero A1 de la Tabla 2A del documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.179.882. Se describen excepciones a esto en el presente documento. Los cambios en las formulaciones se enumeran en la Tabla 1.

20 Los poliols de polímero se prepararon en un sistema de reacción de dos etapas que comprende un reactor de tanque de agitación continua (CSTR) equipado con un impulsor y 4 pantallas (primera etapa) y un reactor de lecho fluido (segunda etapa). El tiempo de residencia en cada reactor fue de aproximadamente 60 minutos. Los reactivos se bombearon de forma continua desde tanques de alimentación a través de una mezcladora estática en línea y, a continuación, a través de un tubo de alimentación en el reactor, de modo que se mezclaron bien. La temperatura de la mezcla de reacción se controló en aproximadamente 115 °C. El producto del reactor de la segunda etapa se desbordó de forma continua a través de un regulador de presión diseñado para controlar la presión en cada etapa a 25 45 psig (310 kPa). El polioli de polímero se hizo pasar, a continuación, a través de un refrigerador y al interior de un recipiente de recogida. El producto en bruto se retiró al vacío para retirar los compuestos volátiles. El % en peso total de polímero en el producto se calculó a partir de las concentraciones de los sólidos conocidos en la alimentación del polioli de base, la alimentación total de monómeros y la cantidad de monómeros insaturados residuales medidos en el polioli de polímero en bruto antes de la retirada.

30 Se usaron los estabilizadores preformados A y B que se describen en la Tabla 1 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.179.882 para producir los poliols de polímero híbridos. Las formulaciones básicas de los Poliols de Polímero A, B, C y D corresponden básicamente con la formulación del Polioli de Polímero A1 de la TABLA 2A del documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.179.882, con las excepciones que se enumeran en la Tabla 1 posterior. Los componentes de polioli de base y los contenidos de sólidos de cada Polioli de Polímero A, B, C 35 y D son como se describen en la Tabla 1 posterior.

La Tabla 1 muestra la composición de los Poliols de Polímero A, B, C y D.

Tabla 1: Formulaciones de polioli de polímero y propiedades:

Polioli de Polímero <sup>1</sup>	Polioli de base	% en peso de PFS	% en peso total de sólidos	Viscosidad (cSt)
PMPO A <sup>2</sup>	100 % de Polioli PHD A	6,9	37 % total (15 % de PHD y 22 % de SAN)	44.634
PMPO B <sup>2</sup>	75 % de Polioli A y 25 % de Polioli PHD A	6,9	43 % total (3 % de PHD y 40 % de SAN)	13.145
PMPO C <sup>2</sup>	75 % de Polioli B y 25 % de Polioli PHD A	8,3	43 % total (3 % de PHD y 40 % de SAN)	8.144
PMPO D <sup>3</sup>	75 % de Polioli C y 25 % de Polioli PHD A	12,5	43 % total (3 % de PHD y 40 % de SAN)	5.408
<sup>1</sup> % en peso de AIBN = 0,32 para todos los PMPO				
<sup>2</sup> PFS A del documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.179.882				
<sup>3</sup> PFS B del documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.179.882				

40 Las propiedades físicas de las espumas que se indican en los ejemplos se midieron mediante los procedimientos convencionales que se describen en la norma ASTM D3574-08.

Se produjeron espumas de poliuretano flexibles mediante un procedimiento convencional de Moldeado en "Frío" de alta resiliencia (HR). Se añadieron los poliols, agua, tensioactivos de silicona, catalizadores de amina y otros aditivos distintos de isocianato a un recipiente cilíndrico equipado con pantallas. Los contenidos se mezclaron a

5 4000 rpm durante 55 segundos con un agitador que tenía dos impulsores de turbina. A continuación, la mezcla se desgasificó durante 15 segundos. Después de desgasificar, se añadió el componente de isocianato y los contenidos se mezclaron a 4000 rpm durante 5 segundos. La mezcla se vertió, a continuación, en un molde de aluminio de aproximadamente 38,1 x 38,1 x 10,2 cm de 65,6 a 71,1 °C y se dejó que la reacción se espumara en ese molde durante un período de 4,5 a 6 minutos. La espuma moldeada se retiró del molde y se dejó curar en condiciones ambiente durante siete días. Estas muestras se acondicionaron, a continuación, durante al menos 16 horas a temperatura (~23 °C) y humedad (~50 %) convencional antes de que se ensayaran las propiedades físicas mediante procedimientos convencionales de la norma ASTM.

TABLA 2A: Espumas flexibles de célula abierta:

Formulación:	Ejemplo 1 (*)	Ejemplo 2 (*)	Ejemplo 3
PMPO C			47,4
Poliol PHD A	100		
Poliol A		52,3	52,3
SAN PMPO Z		47,7	
Agua (destilada)	3,99	4,24	4,24
DEOA-LF	2,35	1,73	1,73
DC 5164	1,5	0,9	0,9
DC 5169	1	0,6	0,6
Catalizador A	0,08	0,08	0,08
Catalizador B	0,32	0,32	0,32
Iso A	53,96	51,78	52,61
Índice de isocianato	100	100	100
(*) Ejemplo comparativo			

10

TABLA 2B: Propiedades físicas de las espumas flexibles de célula abierta 1-3:

Propiedades físicas/Detalles del ensayo	Ejemplo 1 (*)	Ejemplo 2 (*)	Ejemplo 3
IFDM50(1) 25/50 lfd en Newtons ASTM D3574 B1, tamaño como recv – fuerza requerida para un 25 % de indentación de reposo (N)		208,1	254,4
IFDM50(1) 25/50 lfd en Newtons ASTM D3574 B1, tamaño como recv – fuerza requerida para un 25 % de indentación de regreso al reposo (N)		160,1	178,7
IFDM50(1) 25/50 lfd en Newtons ASTM D3574 B1, tamaño como recv – fuerza requerida para un 50 % de indentación de reposo (N)		365,4	436,8
IFDM50(1) 25/50 lfd en Newtons ASTM D3574 B1, tamaño como recv – histéresis (%)		23,06	29,77
IFDM50(1) 25/50 lfd en Newtons ASTM D3574 B1, tamaño como recv –recuperación (%)		76,94	70,23
IFDM50(1) 25/50 lfd en Newtons ASTM D3574 B1, tamaño como recv – factor sag (NA)		1,756	1,717
IFDM50(1) 25/50 lfd en Newtons ASTM D3574 B1, tamaño como recv – espesor (cm)		9,817	10,226
MVS302(CT1) FMVSS 302 Inflamabilidad/Velocidad de Combustión de Materiales -velocidad de combustión (mm/min)	0	87,99	81,68

## ES 2 706 735 T3

(continuación)

Propiedades físicas/Detalles del ensayo	Ejemplo 1 (*)	Ejemplo 2 (*)	Ejemplo 3
MVS302(CT1) FMVSS 302 Inflamabilidad/Velocidad de Combustión de Materiales –longitud (mm)	0	254	122,7
MVS302(CT1) FMVSS 302 Inflamabilidad/Velocidad de Combustión de Materiales –tiempo (s)	1	173,3	85,33
(*) Ejemplo comparativo			

TABLA 3: Espumas de célula abierta:

Formulación:	Ejemplo 4 (*)	Ejemplo 5 (*)	Ejemplo 6
Poliol D	50	50	50
Poliol PHD A	50		
PMPO B			25
SAN PMPO Z		25	
Poliol A		25	25
Agua (destilada)	3,116	3,24	3,24
DEOA-LF	1,73	1,73	1,73
DC 5043	1,5	1,5	1,5
Catalizador A	0,08	0,08	0,08
Catalizador B	0,32	0,32	0,32
Iso A	42,39	42,39	42,39
Índice de isocianato	100	100	100
Toyota 508G – Procedimiento de Ensayo – Formaldehído (µg/muestra)	0,35	0,57	0,22
(*) Ejemplo comparativo			

**REIVINDICACIONES**

1. Un poliol de polímero híbrido estable y de baja viscosidad que comprende el producto de polimerización por radicales libres de:

(A) un componente de poliol de base que comprende:

5 (1) del 10 al 100 % en peso de un poliol modificado con polímero seleccionado entre el grupo que consiste en:

(a) una o más dispersiones de una poliurea y/o polihidrazodicarbonamida en un compuesto que contiene grupos hidroxilo

y

10 (b) uno o más polioles de poliadición de poliisocianato;

y

(2) del 0 al 99 % en peso de un poliol que tiene una funcionalidad de 2 a 6 y un índice de OH de 20 a 500;

en el que la suma de los porcentajes en peso de (A)(1) y (A)(2) totaliza un 100 % en peso del componente (A);

(B) opcionalmente, un estabilizador preformado;

15 y

(C) uno o más monómeros etilénicamente insaturados;

en presencia de:

(D) un iniciador de polimerización por radicales libres;

y

20 (E) opcionalmente, un agente de control de polímero;

en el que el contenido de sólidos del poliol de polímero híbrido varía del 20 al 70 % en peso y comprende (i) del 1 % al 60 % en peso de poliureas y/o polihidrazodicarbonamidas o productos de poliadición de poliisocianato y (ii) del 40 % al 99 % en peso de copolímeros de injerto que comprenden los monómeros etilénicamente insaturados, totalizando la suma de los porcentajes en peso de (i) y (ii) un 100 % en peso de los sólidos del poliol de polímero híbrido.

25

2. El poliol de polímero híbrido estable y de baja viscosidad de la reivindicación 1, en el que dicho componente del poliol de base (A) comprende:

(1) del 2 al 80 % en peso de un poliol modificado con polímero seleccionado entre el grupo que consiste en:

30 (a) una o más dispersiones de una poliurea y/o polihidrazodicarbonamida en un compuesto que contiene grupos hidroxilo

y

(b) uno o más polioles de poliadición de poliisocianato;

y

(2) del 20 al 98 % en peso de un poliol que tiene una funcionalidad de 2 a 4 y un índice de OH de 25 a 300;

35 en el que la suma de los porcentajes en peso de (A)(1) y (A)(2) totaliza un 100 % en peso del componente (A).

3. El poliol de polímero híbrido estable y de baja viscosidad de la reivindicación 1, en el que dichas una o más dispersiones de una poliurea y/o polihidrazodicarbonamida (A)(1)(a) son el producto de reacción de (i) al menos un poliisocianato orgánico, con (ii) uno o más compuestos funcionales de amina seleccionados entre el grupo que consiste en di y/o poliaminas que contienen grupos amino primario y/o secundario, hidrazinas, hidrazidas y las mezclas de los mismos, en (iii) un compuesto que contiene grupos hidroxilo.

40

4. El poliol de polímero híbrido estable y de baja viscosidad de la reivindicación 3, en el que dicho poliisocianato orgánico (i) es diisocianato de tolueno, dicho compuesto funcional de amina (ii) es hidrato de hidrazina y dicho compuesto que contiene grupos hidroxilo (iii) es un poliéter poliol que tiene una funcionalidad de 3 y un índice de OH de 35, en el que el poliol de polihidrazodicarbonamida resultante tiene una funcionalidad de 3 y un índice de OH de 28.

45

5. El poliol de polímero híbrido estable y de baja viscosidad de la reivindicación 1, en el que dichos uno o más monómeros etilénicamente insaturados (C) comprenden estireno, acrilonitrilo o las mezclas de los mismos.

6. El poliol de polímero híbrido estable y de baja viscosidad de la reivindicación 1, en el que el contenido de sólidos del poliol de polímero híbrido varía del 25 al 65 % en peso y comprende (i) del 3 al 55 % en peso de poliureas y/o polihidrazodicarbonamidas o productos de poliadición de poliisocianato y (ii) del 45 % al 97 % en peso de copolímeros de injerto que comprenden los monómeros etilénicamente insaturados, totalizando la suma de los porcentajes en peso de (i) y (ii) un 100 % en peso de los sólidos del poliol de polímero híbrido.

50

7. El polioli de polímero híbrido estable y de baja viscosidad de la reivindicación 1, que comprende, además, un agente de transferencia de cadena.

8. Un procedimiento para la preparación de un polioli de polímero híbrido estable y de baja viscosidad que comprende

5 (l) polimerizar por radicales libres:

(A) un componente de polioli de base que comprende:

(1) del 1 al 100 % en peso de un polioli modificado con polímero seleccionado entre el grupo que consiste en:

10 (a) una o más dispersiones de una poliurea y/o polihidrazodicarbonamida en un compuesto que contiene grupos hidroxilo

y

(b) uno o más polioles de poliadición de poliisocianato;

y

(2) del 0 al 99 % en peso de un polioli que tiene una funcionalidad de 2 a 6 y un índice de OH de 20 a 500;

15 en el que la suma de los porcentajes en peso de (A)(1) y (A)(2) totaliza un 100 % en peso del componente (A); (B), opcionalmente, un estabilizador preformado;

y

(C) uno o más monómeros etilénicamente insaturados;

en presencia de:

20 (D) un iniciador de polimerización por radicales libres;

y

(E), opcionalmente, un agente de control de polímero;

en el que el polioli de polímero híbrido resultante tiene un contenido de sólidos del 20 al 70 % en peso, que comprende (i) del 1 % al 60 % en peso de poliureas y/o polihidrazodicarbonamidas o productos de poliadición de poliisocianato y (ii) del 40 % al 99 % en peso de copolímeros de injerto que comprenden los monómeros etilénicamente insaturados, totalizando la suma de los porcentajes en peso de (i) y (ii) un 100 % en peso de los sólidos del polioli de polímero híbrido.

25

9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho componente de polioli de base (A) comprende:

(1) del 2 al 80 % en peso de un polioli modificado con polímero seleccionado entre el grupo que consiste en:

30 (a) una o más dispersiones de una poliurea y/o polihidrazodicarbonamida en un compuesto que contiene grupos hidroxilo

y

(b) uno o más polioles de poliadición de poliisocianato;

y

35 (2) del 20 al 98 % en peso de un polioli que tiene una funcionalidad de 2 a 4 y un índice de OH de 25 a 300;

en el que la suma de los porcentajes en peso de (A)(1) y (A)(2) totaliza un 100 % en peso del componente (A).

10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dichas una o más dispersiones de una poliurea y/o polihidrazodicarbonamida (A)(1)(a) son el producto de reacción de (i) al menos un poliisocianato orgánico, con (ii) uno o más compuestos funcionales de amina seleccionados entre el grupo que consiste en di y/o poliaminas que contienen grupos amino primario y/o secundario, hidrazinas, hidrazidas y las mezclas de los mismos, en (iii) un compuesto que contiene grupos hidroxilo.

40

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho poliisocianato orgánico (i) es diisocianato de tolueno, dicho compuesto funcional de amina (ii) es hidrato de hidrazina y dicho compuesto que contiene grupos hidroxilo (iii) es un poliéter polioli que tiene una funcionalidad de 3 y un índice de OH de 35, en el que el polioli de polihidrazodicarbonamida resultante tiene una funcionalidad de 3 y un índice de OH de 28.

45

12. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dichos uno o más monómeros etilénicamente insaturados (C) comprenden estireno, acrilonitrilo o las mezclas de los mismos.

13. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el contenido de sólidos del polioli de polímero híbrido varía del 25 al 65 % en peso y comprende (i) del 3 al 55 % en peso de poliureas y/o polihidrazodicarbonamidas o productos de poliadición de poliisocianato y (ii) del 45 % al 97 % en peso de copolímeros de injerto que comprenden los monómeros etilénicamente insaturados, totalizando la suma de los porcentajes en peso de (i) y (ii) un 100 % en peso de los sólidos del polioli de polímero híbrido.

50

14. El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende, adicionalmente, un agente de transferencia de cadena.

15. Un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano, que comprende hacer reaccionar:

(I) un componente de poliisocianato,  
con

5 (II) un componente reactivo con isocianato que comprende el poliol de polímero híbrido estable y de baja viscosidad de la reivindicación 1:

en presencia de

(III) un agente de soplado

y

10 (IV) al menos un catalizador.