

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 755**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

C08G 18/06 (2006.01)

C08J 9/04 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2014 PCT/US2014/021704**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14159048**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014 E 14776520 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 2970553**

54 Título: **Poliolos poliméricos novedosos a base de polioles de aceites naturales**

30 Prioridad:

14.03.2013 US 201313826911

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

25.06.2019

73 Titular/es:

COVESTRO LLC (100.0%)

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

72 Inventor/es:

**ADKINS, RICK, I.;
ENGLAND, JIONG y
WARDIUS, DON, S.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 717 755 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 poliméricos novedosos a base de polioles de aceites naturales

Antecedentes de la invención

5 Los polioles poliméricos son polímeros de injerto fabricados mediante polimerización por dispersión de uno o más monómeros vinílicos suministrados al interior de una fase líquida que consiste en un poliol de poliéter o poliéster, consistiendo el último de manera más común en un polímero de bajo contenido oligomérico de óxido de propileno y óxido de etileno. Generalmente, dichos polioles poliméricos son útiles en la industria de poliuretano, en particular con fines de formulación de espumas de poliuretano, u otros productos de poliuretano tales como adhesivos, sellantes y elastómeros.

10 La presente invención se refiere a nuevos polioles poliméricos y a un nuevo procedimiento para preparar estos polioles poliméricos estables de baja viscosidad. Estos polioles poliméricos se caracterizan por tener un contenido de sólidos de al menos un 30 % en peso, y un número de hidroxilo total del poliol base de al menos 190. Comprenden (a) un componente de poliol base que comprende un poliol de aceite natural que tiene una funcionalidad media de hidroxilo de 1,7 a 5,0, un peso molecular promedio en número de aproximadamente 350 a
15 aproximadamente 725, y un número de OH de 190 a 500, y (b) un polímero de injerto que es el resultado de un procedimiento de polimerización de vinilo que tiene lugar in situ, y que se estabiliza como un coloide mediante un estabilizante pre-conformado. Normalmente, los sólidos dispersados están formados por un copolímero de estireno-acrilonitrilo.

20 Con respecto al componente de poliol base, el desarrollo de polioles a base de materias primas de origen natural de rápida renovación, incluyendo triglicéridos de ácidos grasos tales como aceites vegetales, azúcar, sorbitol y glicerol, se usa de diversas formas incluyéndose como materias primas en la preparación de materiales de poliuretano. Además, recientemente la química y los procedimientos para utilizar aceites vegetales y otros triglicéridos o incluso ésteres de ácido graso para preparar polioles y poliuretanos se consideran en la bibliografía por dos revisiones independientes (Desroches, y col.: "From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main
25 Industrial Products" en Polymer Reviews, 2012, 52, pp. 38-79; y Pfister y col., "Recent Advances in Vegetable Oil based Polyurethanes" en Chem Sus Chem, 2011, 4, pp. 703-717). A partir de estas revisiones es evidente que existen varias rutas diferentes y versátiles que se han investigado con el fin de incorporar materias primas de origen natural y de rápida renovación en los polioles y poliuretanos.

30 Incluso más ampliamente que los poliuretanos, la reacción de glicerol o monosacáridos tales como sacarosa o sorbitol con di o triglicéridos de ácido graso, o en algunos casos con un éster metílico de ácido graso se conoce bien en la técnica y se ha llevado a cabo para apoyar muchas aplicaciones diversas. Por ejemplo, Osipow y col. "Methods of Preparation... Fatty Acid Esters of Sucrose" en Ind. Eng. Chem., 1956, 48(9), pp. 1459-1462, comenta la historia y procedimientos de preparación de determinados ésteres de ácido graso de sacarosa, incluyendo monoésteres de sacarosa y diésteres de sacarosa. Los artículos referidos por los mismos autores presentan las propiedades físicas
35 de estos ésteres fabricados con diversos ácidos grasos, incluyendo su caracterización como posibles tensioactivos apropiados para su uso como emulsionantes y detergentes. (Osipow, y col. "Surface Activity of Monoesters... Fatty Acid Esters of Sucrose" en Ind. Eng. Chem., 1956, 48(9), pp. 1462-1464).

40 Se han usado los productos de reacción de sebo y sacarosa como adyuvantes para la formulación de pulverizaciones agrícolas de acuerdo con Berne-Allen (1965) ("Tallow Derived Surfactants: Superior Adyuvants for Agricultural Sprays" en Fette-Seifen-Anstrichmittel, 1965, 67(7), pp. 509-511). En particular, se descubrió que un sebacato de azúcar de glicérido resultaba apropiado y se recomendó para un ensayo de aplicación en campo.

45 Más recientemente, se ha llevado a cabo un esfuerzo considerable para preparar sustitutos de grasa sintética de bajo poder calorífico para usos alimentarios. Ha aumentado la consideración de los mismos ya que se preparan haciendo reaccionar compuestos que contienen hidroxilo, tales como glicerina o sacarosa, con un oxirano tal como óxido de propileno, y posteriormente mediante esterificación con ácidos grasos para formar un "poliol alcoxilado esterificado" de acuerdo con las patentes de EE.UU. 5.288.884 y 5.298.637 y la Solicitud de Patente Europea 619291 A1 (1994). Se ha comprobado que estos procedimientos son largos y laboriosos para preparar el poliol alcoxilado esterificado deseado. De igual forma, la Solicitud de Patente Publicada de EE.UU. 20020058774 A1 ha desvelado la transesterificación de aceite de soja y sorbitol con el fin de preparar un poliol de aceite natural que
50 resulte útil para la preparación de diversos tipos de espumas de poliuretano.

55 La técnica existente no desvela la polimerización de injerto de monómeros vinílicos en polioles base fabricados a partir de alcoxilación de compuestos que contienen hidroxilo tales como sacarosa, glicerina, sorbitol o iniciadores alcoxilados fabricados a partir de los mismos, y similares que se han sometido, al mismo tiempo, a transesterificación con di- o triglicéridos de ácidos grasos. La etapa de polimerización de injerto resulta particularmente difícil de llevar a cabo cuando el medio de poliol es el poliol de aceite natural de la invención. La cantidad de injerto entre el medio de poliol y el polímero vinílico es muy sensible a la proporción de monómero, mucho más que en los PMPO normales. Se requiere especial atención para elegir las condiciones de reacción, el iniciador de polimerización de radicales libres, el tipo de estabilizante y las concentraciones para producir de forma

satisfactoria un producto de PMPO homogéneo y de fase estable cuando se emplea NOP en comparación con el polioliol de poliéster convencional.

5 En términos generales, el uso de componentes renovables para fabricar polioles y sustancias químicas de poliuretano aumentará más en el futuro, debido a que los productos fabricados a partir de fuentes renovables se consideran ventajosos en los cálculos de riesgo de los productos ecológicos, en ocasiones denominados "ecobalances", y en los análisis de ciclo de vida, y es probable que la disponibilidad de materias primas de origen fósil o petroquímico disminuya y sus costes aumenten significativamente a largo plazo.

10 Un mayor uso de azúcar, glicerol y sorbitol así como también otros mono- u oligosacáridos como el componente de polioliol en las formulaciones de poliuretano puede resultar complicado, debido a su baja solubilidad o elevada incompatibilidad con otros polioles de poliéster o poliéter empleados en la formulación de poliuretano, especialmente en el caso de sacarosa, por ejemplo. Otro problema es que estas sustancias tienden a conferir, de manera negativa, números de OH elevados al componente de mezcla de polioliol, incluso cuando se emplean en bajas cantidades, debido a su elevada densidad de grupos hidroxilos. Estos factores hacen que el uso de compuestos naturales tales como sacarosa o glicerina, en cualquier cantidad significativa, resulte impráctico en la mayoría de las formulaciones de poliuretano.

15 Los aceites naturales o triglicéridos de ácidos grasos pueden obtenerse fácilmente en grandes cantidades a partir de fuentes renovables y, por tanto, forman una base no costosa para las materias primas de poliuretano. Específicamente, en las formulaciones de espuma rígida, esta clase de compuesto se distingue por una elevada capacidad de disolución para muchos agentes de soplado físicos, por ejemplo, normalmente los a base de hidrocarburos tales como los diversos isómeros de pentano. Una desventaja es que únicamente unos pocos triglicéridos de ácido graso tienen átomos de hidrógeno reactivos necesarios para la reacción con isocianatos. Las excepciones son aceite de ricino y aceite de lesquerela, que resulta raro a nivel comercial. Incluso la disponibilidad de aceite de ricino es limitada y, con frecuencia, su precio es relativamente elevado debido a su cultivo a gran escala únicamente en determinadas partes del mundo, en su mayoría en India, China y Brasil, y su amplia gama de usos establecidos en otras aplicaciones industriales.

20 Un problema adicional con el uso de los propios aceites naturales en las formulaciones de espuma es su incompatibilidad con muchos otros componentes de polioliol, en particular con la mayoría de los polioles de poliéster. Se ha propuesto un número de disoluciones para estos problemas.

25 Estas soluciones incluyen el uso de catalizadores de cianuro de metal doble en la preparación de aductos de óxido de alquileno basándose en los componentes iniciadores a partir de fuentes regenerables con el objetivo de convertirlas en accesibles para la química de poliuretano como se describe en el documento DE-A 33 23 880 y el documento WO 2004/20497. Los compatibilizadores para agentes de soplado a base de hidrocarburos se obtienen mediante adición de óxido de alquileno sobre triglicéridos hidroxilados, es decir, aceites naturales en los cuales se hace reaccionar el tipo de alqueno de grupos de insaturación con un resto de hidroperóxido para añadir un grupo hidroxilo a la molécula de triglicérido. El documento DE 101 38 132 desvela aductos OH de aceite de ricino o compuestos de ácido graso hidroxilados y óxidos de alqueno como componentes de generación de carácter hidrófobo en los sistemas de poliuretano flexibles.

30 Diversas patentes incluyendo las patentes de EE.UU. 6.686.435, 6.548.609, 6.107.433 y 2.752.376 desvelan una apertura de anillo de derivados de ácido graso epoxidado y su uso en sistemas de poliuretano. También véanse los documentos EP-A 259 722, DE-A 36 30 264 y WO 91/05759.

35 Los documentos WO 2004/96744, WO 2004/96882 y WO 2004/096883 desvelan un procedimiento para la hidroxilación e hidroximetilación de ésteres de ácido graso insaturados, y su reacción posterior mediante transesterificación para formar condensados ramificados, y su uso en sistemas de poliuretano.

40 Los productos de transesterificación de componentes hidrófobos (triglicéridos, derivados de ácido ftálico y polioles) como el componente de OH en las formulaciones de forma que usan agentes de soplado de alcano se desvelan en la patente de EE.UU. 6.359.022. Los productos de esterificación o transesterificación de derivados de ácidos grasos también se describen en el documento EP-A 905 158 y el documento EP-A 610 714. Los oligosacáridos modificados hidrofóbicamente fabricados mediante esterificación con ácidos grasos se describen en el documento WO 200640333 y el documento WO 200640335.

45 El documento DE-A 198 12 174 desvela la reacción de productos de transesterificación de alcoholes polifuncionales y triglicéridos con óxidos de alquileno y la transesterificación de polioles de poliéster prefabricados con triglicéridos en un procedimiento de dos etapas. Además, la Solicitud de Patente de EE.UU. Publicada 2008/0114086 proporciona nuevos polioles de poliéster-éster que se basan en materias primas regenerables que son apropiadas para la química de poliuretano.

50 Los polioles poliméricos que contienen un componente de aceite natural se describen en la patente de EE.UU. 5.854.358. En particular, se preparan mediante polimerización de monómeros en presencia de un polioliol y un producto de polioliol-aceite de ricino. Estos productos de polioliol-aceite de ricino son compuestos de hidroxilo modificados con aceite de ricino y tienen pesos moleculares de 6000 a 100.000 y funcionalidades de 2 a 6. Estos

polioles poliméricos no resultan apropiados para la formulación de espumas rígidas y semi-rígidas, no obstante, debido a sus bajos números de hidroxilo.

El documento WO 2006/065345 desvela polioles poliméricos fabricados a partir de materiales que contienen hidroxilo, a base de aceites vegetales. La fase continua de estos polioles poliméricos incluye al menos un poliol de poliéster que contiene hidroximetilo que procede de hidroformilación e hidrogenación de un ácido graso o un éster de ácido graso. Dichas etapas de procesado son relativamente costosas, requiriendo procedimientos que precisan elevado coste, que emplean metales de transición tales como rodio en la catálisis homogénea necesaria de la hidroformilación. La presente invención no requiere catálisis raras ni procedimientos que supongan elevado coste.

Los polioles poliméricos del documento US 2010/0160469 comprenden un producto de polimerización por radicales libres de al menos un monómero etilénicamente insaturado y un poliol base en presencia de un iniciador de radicales libres y, opcionalmente un agente de transferencia de cadena. Los polioles base apropiados se seleccionan de (a) aceites naturales que contienen de forma natural al menos un grupo hidroxilo, (b) derivados hidroxilados de un aceite natural, (c) polioles que comprenden el producto de alcoxilación de un aceite natural que contiene de forma natural un grupo hidroxilo con uno o más óxidos de alquileo, (d) polioles que comprenden el producto de alcoxilación de un derivado hidroxilado de un aceite natural con uno o más óxidos de alquileo, y (e) mezclas de los mismos. Estos polioles poliméricos no se fabrican con polioles base de la presente invención que no requieren ninguna de las cadenas de ácido graso presentes bien para constituir el tipo relativamente raro que contiene grupos hidroxilo de origen natural o bien para experimentar hidroxilación con etapas de procesado adicionales y relativamente costosas.

La patente de EE.UU. 7.456.229 desvela un procedimiento para producir espumas rígidas y semi-rígidas que comprende hacer reaccionar un poliisocianato con un componente reactivo con isocianato donde el componente reactivo con isocianato comprende un poliol polimérico caracterizado por un elevado contenido de sólidos y un número de hidroxilo elevado. Aunque esta referencia desvela que los polioles fabricados a partir de aceites naturales tales como, por ejemplo, aceite de ricino, aceite de soja oxidado, etc., pueden resultar apropiados para el poliol base del poliol polimérico en el presente documento, debería distinguirse entre el procedimiento de la presente invención mediante cual pueden emplearse fácilmente triglicéridos abundantes y no costosos sin grupos hidroxilo libres con sacáridos u oligosacáridos alcoxilados o no alcoxilados o glicerol o poligliceroles, o cualquier mezcla de los mismos para formar un poliol base que posteriormente, mediante las relaciones molares de los reactivos seleccionados, posea grupos hidroxilo y proporcione un poliol base apropiado a partir del cual se pueda preparar un poliol polimérico en una etapa adicional. Además, todos los ejemplos de la patente de EE.UU. 7.456.229 usan polioles base convencionales iniciados a partir de glicerina o propilenglicol que posteriormente se someten a la adición de óxidos de alquileo EO y PO, en lugar de polioles de aceite natural.

La solicitud de patente de EE.UU. US 2012/00411441 A1 desvela polioles poliméricos de baja viscosidad que tienen un número de hidroxilo alto. Estos polioles poliméricos comprenden el producto de polimerización de radicales libres de (A) un poliol base que tiene un número de hidroxilos de 60 a 1900, una funcionalidad de aproximadamente 1 a 10 y un peso equivalente de aproximadamente 30 a 900, (B) un estabilizante pre-formado y (C) al menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de (D) al menos un iniciador de la polimerización de radicales libres y (E) al menos un agente de control polimérico. Estos polioles poliméricos de baja viscosidad se caracterizan por un número de OH ≥ 20 , viscosidades que son menos que o igual a $b[2,7c]$ en el que b es la viscosidad del poliol base y c es [% de sólidos/(100 - % de sólidos)] y tienen un contenido de sólidos de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 65 % en peso.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a polioles poliméricos estables y de baja viscosidad y a un procedimiento para la preparación de estos polioles poliméricos. Los polioles poliméricos novedosos en el presente documento comprenden el producto de polimerización por radicales libres de:

(a) un componente de poliol base líquido y transparente que comprende un poliol base de aceite natural que tiene una funcionalidad media de hidroxilo de 1,7 a 5,0, un peso molecular promedio en número de aproximadamente 350 a aproximadamente 725 y un número de OH de 190 a 500, y que comprende el producto de transesterificación/alcoxilación de

(i) al menos un iniciador que comprende al menos un átomo de hidrógeno activo-Zerewitinoff,
(ii) un componente de aceite natural o una mezcla de componentes de aceite natural,

y

(iii) al menos un óxido de alquileo,
en presencia de

(iv) al menos un catalizador alcalino (preferentemente KOH, lo más preferentemente KOH en VGSM);

en el que dicho óxido de alquileo se hace reaccionar por completo;

(b) al menos un monómero etilénicamente insaturado;

y opcionalmente

- (c) un estabilizante preformado;
 en presencia de:
 (d) un iniciador de polimerización por radicales libres;
 y, opcionalmente,
 (e) un agente de transferencia de cadena.

5

Comprendiendo el procedimiento para preparar estos polioles poliméricos estables de baja viscosidad:

- (1) polimerizar mediante radicales libres:

(a) un componente de poliol base líquido y transparente que comprende un poliol base de aceite natural que tiene una funcionalidad de 1,7 a 5,0, un peso molecular de aproximadamente 350 a aproximadamente 725 y un número de OH de 190 a 500, y que comprende el producto de transesterificación/alcoxilación de

10

- (i) al menos un iniciador que comprende al menos un átomo de hidrógeno activo-Zerewitinoff,
 (ii) un componente de aceite natural o una mezcla de componentes de aceite natural,
 y

15

- (iii) al menos un óxido de alquileo,
 en presencia de
 (iv) al menos un catalizador alcalino (preferentemente KOH, lo más preferentemente KOH en VGSM);

en el que dicho óxido de alquileo se hace reaccionar por completo;

(b) al menos un monómero etilénicamente insaturado;

y opcionalmente

20

(c) un estabilizante preformado;

en presencia de:

(d) un iniciador de polimerización por radicales libres;

y, opcionalmente,

(e) un agente de transferencia de cadena.

25

Descripción detallada de la invención

Ahora se describe la presente invención con fines de ilustración. Excepto en los ejemplos de funcionamiento, o donde se indique, debe entenderse que todos los números que expresan cantidades, porcentajes, números de OH, funcionalidades, y similares en la memoria descriptiva están modificados por el término "aproximadamente". Puede usarse cualquier combinación de límites superior e inferior de todos los intervalos desvelados en el presente documento de acuerdo con la presente invención, a menos que se indique lo contrario.

30

Los siguientes términos deben tener los siguientes significados.

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

35

$$\text{OH} = (56,1 \times 1000)/\text{Peso Equivalente}$$

en la que:

OH: representa el número de hidroxilo del poliol, Peso Equivalente representa el peso equivalente promedio del poliol.

40

Como se usa en el presente documento, la funcionalidad del poliol representa la funcionalidad promedio del poliol, es decir, el número medio de grupos hidroxilo por molécula.

Como se usa en el presente documento, la expresión peso molecular se refiere al peso molecular promedio en número, a menos que se indique lo contrario.

45

La expresión "aceite natural" se define como un material de partida que no procede de petróleo, sino que es un material de partida que procede de una planta, incluyendo frutas, nueces y/o semillas de plantas, cualquier otro aceite vegetal de origen natural, aceites y/o grasas animales o cualquier otro aceite de origen fósil o que no proceda de petróleo. Estos materiales de origen natural utilizan "carbono nuevo", es decir, carbono que se ha "fijado" o incorporado a la materia de la planta a partir de la atmósfera mediante el procedimiento de fotosíntesis en al menos los últimos 100 años, normalmente en los últimos 10 años, y con frecuencia en el último año. Además, son materiales de base biológica y respetuosos con el medio ambiente. De este modo, estos materiales de partida también se denominan frecuentemente materiales "de origen biológico", "renovables", "regenerables" o "de aceite natural".

50

Los polioles, incluyendo los polioles base, preparados a partir de estas fuentes no procedentes de petróleo, como se ha identificado anteriormente, se denominan con frecuencia "polioles a base de recursos renovables", "polioles bio-

base ", "biopoliolos" y/o "poliolos de aceite natural". Mientras que algunos materiales de recursos renovables, tales como aceite de ricino, contienen grupos hidroxilo de origen natural, la mayoría de los aceites naturales deben convertirse en los poliolos que contienen hidroxilo mediante procedimientos químicos tales como hidroxilación, epoxidación, ozonolisis, hidroformilación/hidrogenación u otros procedimientos apropiados.

- 5 La expresión "monómero etilénicamente insaturado" significa la forma no polimerizada simple de un compuesto químico que tiene un peso molecular relativamente bajo, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo y similares.

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

10 La expresión estabilizante pre-conformado se define como un intermedio obtenido haciendo reaccionar un macrómero que contiene una insaturación reactiva (por ejemplo, acrilato, metacrilato, maleato, etc.) con monómeros (es decir, acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo, etc.), opcionalmente, en un agente de control polimérico, PCA, (es decir, metanol, isopropanol, tolueno, etilbenceno, etc.) y/u opcionalmente, en un polioliol, para proporcionar un copolímero (dispersión que tiene por ejemplo un contenido de sólidos (por ejemplo $< 20\%$) o injertos solubles, etc.).

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

La frase "polioliol polimérico" se refiere a tales composiciones que pueden producirse mediante polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados disueltos o dispersados en un polioliol en presencia de un catalizador de radicales libres para formar una dispersión estable de partículas poliméricas en el polioliol. Estos polioliolos poliméricos tienen una propiedad valiosa de conferir, por ejemplo, a las espumas de poliuretano y los elastómeros producidos a partir de las mismas, propiedades portantes de carga más elevadas que las que proporcionan los correspondientes polioliolos no modificados.

20 Según se usa en el presente documento, "viscosidad" de un fluido se refiere a esa propiedad que se denominaría de forma más precisa "viscosidad cinemática", que se define por sí misma como la viscosidad dividida entre la densidad de fluido. En mecánica de fluidos la viscosidad es la proporcionalidad entre la tensión de cizalla ejercida a través de un área y el gradiente de velocidad, cuando ese gradiente es normal con respecto al área. La viscosidad, tal y como se usa en el presente documento, se presenta en unidades de "centistokes (cSt) medida a $25\text{ }^\circ\text{C}$ ", y normalmente esto se lleva a cabo en un viscosímetro Cannon Fenske u otro viscosímetro apropiado.

25 Según se usa en el presente documento, el término "VGSM" se refiere a medio de iniciación de glicerina de vacío. Más específicamente, VGSM se refiere a glicerina como el iniciador para el componente de polioliol de poliéter líquido donde se usa glicerina como único iniciador o puede usarse glicerina como iniciador en combinación con otro iniciador de bajo peso molecular. De acuerdo con la presente invención, cuando se usa VGSM, normalmente el medio de iniciación también contiene uno o más catalizadores alcalinos de forma que este medio de iniciación también puede proporcionar el catalizador necesario para la reacción.

30 Los polioliolos base apropiados para la presente invención son polioliolos de poliéter líquidos y transparentes que comprenden un polioliol base de aceite natural, tienen una funcionalidad media de hidroxilo de 1,7 a 5,0 (preferentemente de 2,4 a 4,4), un peso molecular promedio en número de aproximadamente 350 a aproximadamente 725 (preferentemente de 400 a 600), y un número de OH de 190 a 500 (preferentemente de 300 a 400). Los polioliolos de poliéter líquidos transparentes que son apropiados como polioliolos base en el presente documento se pueden describir como polioliolos de poliéter de contenido renovable o regenerable.

35 Estos polioliolos de poliéter de contenido renovable o regenerable comprenden el producto de transesterificación/alcoxilación de (i) al menos un iniciador que tiene átomos de hidrógeno activos Zerewitinoff que pueden comprender, por ejemplo, un compuesto que contiene grupos hidroxilo, un compuesto que contiene grupos amina, cualquier mezcla de los mismos, o sus alcoxilatos; (ii) un componente de aceite natural, y (iii) al menos un óxido de alquileno, en presencia de (iv) al menos un catalizador alcalino. Los catalizadores alcalinos apropiados para preparar los polioliolos de poliéter de contenido renovable o regenerable incluyen, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, metóxido sódico o potásico, estearato sódico, óxido de calcio y N-metil-imidazol. El hidróxido potásico es un catalizador alcalino preferido.

40 En una realización de la presente invención donde el catalizador alcalino comprende hidróxido potásico, el hidróxido potásico está presente en un medio de iniciación de glicerina de vacío (VGSM). En esta realización, de este modo, se añade el catalizador alcalino a la reacción a través del medio de iniciación de glicerina de vacío. Esta realización de la invención comprende adicionalmente glicerina como iniciador.

45 Se descubrió previamente un procedimiento de una etapa en un reactor sencillo para la preparación de polioliolos base apropiados, y se desvela en la Solicitud de Patente de EE.UU. Publicada 20080114086, cuya divulgación se incorpora por referencia en su totalidad en el presente documento. Este procedimiento permite la preparación de polioliolos de poliéter que son apropiados como polioliolos base en los polioliolos poliméricos. Estos polioliolos de poliéter

base pueden obtenerse haciendo reaccionar (i) al menos un iniciador que comprende al menos un átomo de hidrógeno activo Zerewitinoff, (ii) al menos un componente de aceite natural, y (iii) al menos un óxido de alquileo, en condiciones de catálisis alcalina, para dar lugar a los polioles de poliéter de base. Como se ha expuesto anteriormente, los iniciadores (i) comprenden al menos uno átomo de hidrógeno activo Zerewitinoff que puede comprender, por ejemplo, compuestos que contienen grupos hidroxilo, compuestos que contienen grupos amina, cualquier mezcla de los mismos o alcoxilatos de los mismos.

Estos polioles de poliéter base de bajo peso molecular tienen una combinación inusual de propiedades. Más específicamente, estos polioles de poliéter de bajo peso molecular tienen una densidad elevada de grupos OH y triglicéridos, y se mejora la compatibilidad o miscibilidad de las dos clases de sustancias, una con la otra, y con los polioles de poliéter de base convencionales.

El procedimiento usado para preparar estos polioles base de bajo peso molecular garantiza que el componente de aceite natural se incorpora por completo en los polioles de poliéter formados. Los polioles de poliéter líquidos resultantes tienen números de OH dentro del intervalo de 190 a 500 mg de KOH/g.

Los iniciadores o compuestos iniciadores apropiados comprenden al menos un átomo de hidrógeno activo-Zerewitinoff. El al menos un átomo de hidrógeno activo-Zerewitinoff de estos iniciadores puede ser el átomo de hidrógeno de un grupo amina o el átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo. Los iniciadores apropiados que comprenden compuestos que contienen grupos hidroxilo normalmente tienen funcionalidades de 1,7 a 8, pero en determinados casos también funcionalidades de hasta 35. Sus masas molares pueden variar de 60 g/mol a 1.200 g/mol. Además de los compuestos iniciadores con funcionalidad de hidroxilo, también pueden emplearse compuestos que contienen grupos amina como iniciadores. Los compuestos iniciadores preferidos tienen funcionalidades mayores o iguales que 3. Algunos ejemplos de compuestos iniciadores que contienen grupos hidroxilo son propilenglicol, etilenglicol, glicerina, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, trietilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, 1,2,6-trihidroxietano, 2,3,4-trihidroxipentano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, α -metil glucósido, fructosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, condensados de formaldehído y fenol o melamina o grupos metilol que contienen urea y bases de Mannich. También pueden emplearse compuestos iniciadores de funcionalidad elevada a base de productos de hidrólisis de almidón hidrogenado. Dichos compuestos se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 6.710.096, cuya divulgación se incorpora por referencia en el presente documento. Los ejemplos de compuestos iniciadores apropiados que contienen grupos amina son amoníaco, etanolamina, dietanolamina, isopropanol-amina, diisopropanolamina, etilendiamina, hexametildiamina, anilina, isómeros de toluidina, isómeros de diaminotolueno, isómeros de diaminodifenilmetano y productos que tienen un contenido de anillo relativamente elevado obtenido en la condensación de anilina con formaldehído para proporcionar diaminodifenilmetano. Además, pueden emplearse los productos de apertura de anillo de anhídridos de ácido carboxílico cíclico y polioles como compuestos iniciadores. Los ejemplos son productos con apertura de anillo procedentes de anhídrido ftálico, anhídrido succínico y anhídrido maleico por una parte, y etilen glicol, dietilen glicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol, por otra. Por supuesto, también pueden emplearse las mezclas de diversos compuestos iniciadores.

En una realización, puede usarse un alcoxilato de glicerina que contenga suficiente contenido de hidróxido potásico de forma que pueda usarse como medio líquido para proporcionar un catalizador de hidróxido potásico suficiente para suministrar un lote mucho más grande de polioli. Un ejemplo de esto sería el material denominado "Vaccum Glycerin Start Medium" (VGSM). VGSM puede prepararse mediante alcoxilación de glicerina en un reactor cerrado de presión apropiada a temperaturas que varían de 110 °C a 160 °C, empleando una baja cantidad de catalizador de hidróxido potásico, por ejemplo un 0,2 %. Una vez que se ha obtenido un número de hidroxilo tal como, por ejemplo, 1020 o un valor similar, se interrumpe la reacción de alcoxilación pero se añade más hidróxido potásico en este momento del procedimiento con el fin de hacer que la concentración final de hidróxido potásico en el intermedio de iniciador de polioli resultante esté dentro del intervalo de un 0,7 a un 1,0 % en peso. Posteriormente, se deshidrata minuciosamente y con precaución la mezcla resultante manteniendo la temperatura dentro del intervalo de 115 °C a 130 °C, y generando vacío mediante purga con nitrógeno con el fin de contribuir a la transferencia de masa que retira vapor de agua de la disolución líquida de polioli. El VGSM resultante es estable cuando se almacena en atmósfera de nitrógeno a temperaturas entre 50 °C y 120 °C. El contenido de humedad de VGSM es de un 0,05 % de agua o menos.

En una realización, la glicerina procedente del medio de iniciación de glicerina de vacío que se describe en el presente documento comprende el iniciador del componente de polioli de poliéter líquido. Puede usarse glicerina como único iniciador o puede usarse en combinación con otro compuesto iniciador. Cuando se usa el medio de iniciador de glicerina de vacío, normalmente el medio contiene también uno o más catalizadores alcalinos de forma que este medio también puede proporcionar el catalizador para la reacción. En una versión preferida de esta realización, el iniciador comprende glicerina procedente del medio de iniciación de glicerina de vacío, y sacarosa.

De acuerdo con la presente invención, la fuente del iniciador puede ser un medio de iniciación de vacío o puede añadirse directamente el iniciador, sin ayuda del medio de iniciación. También es posible usar una combinación de

estos; es decir, un iniciador tal como glicerina procedente de un medio de iniciación (específicamente procedente de un medio de iniciación de glicerina de vacío como se ha descrito anteriormente) y otro iniciador que comprende un compuesto que contiene grupos hidroxilo como se ha descrito anteriormente, tal como sacarosa.

5 Los productos de adición de óxido de alquileo prefabricados de los compuestos iniciadores mencionados, es decir los polioles de poliéter que tienen números de OH de 300 a 1250 mg de KOH/g, pueden emplearse de forma adicional en el procedimiento, ya sea como fuente única de hidroxilo o funcionalidad de amina, o en combinación con otros compuestos iniciadores. También es posible usar polioles de poliéster que tengan números de OH dentro del intervalo de 300 a 1200 mg de KOH/g en el procedimiento de acuerdo con la invención, junto con los compuestos iniciadores. Los polioles de poliéster que son apropiados para esto se pueden preparar, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y alcoholes polihídricos, preferentemente dioles, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono.

10 Los óxidos de alquileo apropiados son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno, óxido de 1,2-pentano, éter metil glucidílico, éter fenil glucidílico y óxido de estireno. Preferentemente, se añaden óxido de propileno y óxido de etileno a la mezcla de reacción de forma individual, en una mezcla o de forma sucesiva. Los productos con óxido de etileno y bloques se caracterizan, por ejemplo, por un "carácter bastante más hidrófilo" que puede afectar a la formulación de espuma y a la elección del agente de soplado en el caso de espumas rígidas con fines de aislamiento, y las propiedades físicas de la espuma resultante, incluyendo su rendimiento de aislamiento térmico.

15 La expresión genérica "componente de aceite natural" tal y como se usa en la presente invención describe ésteres de ácido graso y/o glicéridos de ácidos graso, en particular triglicéridos de ácido graso, y/o ésteres de ácido graso a base de otros alcoholes mono- y polifuncionales. Los radicales de ácido graso de los ésteres de ácido graso pueden, como en el caso de aceite de ricino, transportar grupos hidroxilo. Por supuesto, también es posible emplear ésteres de ácido graso en el procedimiento de acuerdo con la invención, cuyos radicales de ácido graso se hayan modificado posteriormente con grupos hidroxilo. Los radicales de ácido graso modificados de este modo pueden obtenerse, por ejemplo, mediante epoxidación de los dobles enlaces olefinicos y posterior apertura de anillo de los anillos de oxirano mediante nucleófilos o mediante hidroformilación/hidrogenación. Con frecuencia, los aceites insaturados se tratan también con oxígeno atmosférico a temperatura elevada con esta finalidad.

20 Los triglicéridos de ácido graso obtenidos a partir de grasas y aceites de origen natural son apropiados para su uso como componentes de aceite natural para los procedimientos de acuerdo con la invención. Pueden mencionarse, a modo de ejemplo, aceite de camelina, aceite de colza, aceite de coco, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de lino, aceite de cacahuete, aceite de coco, aceite de linaza, aceite de almendra de palma, aceite de oliva, aceite de maíz, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de lesquerela, aceite de Limanthes (espuma de la pradera), aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de soja o de semilla de soja, aceite de girasol, aceite de arenque, aceite de sardina, aceite de hígado de bacalao, sebo, mantequilla y manteca de cerdo. Además, también pueden usarse los aceites vegetales que son el resultado de la modificación genética o mejoras de estirpes mediante reproducción en la presente invención. Un ejemplo de dicho aceite vegetal modificado sería "aceite de semilla de colza de elevado contenido de ácido erúxico" o aceites de colza. Además, los lípidos que proceden de *Jatropha curus* y los obtenidos a partir de varias estirpes de algas y microalgas también resultan apropiados para la presente invención. Además, por supuesto, también pueden emplearse ésteres de ácido graso de alcoholes mono- y polifuncionales y glicéridos de ácidos grasos que tienen menos de 3 radicales de ácido graso por molécula de glicerol, en el procedimiento de acuerdo con la invención. También pueden emplearse los (tri)glicéridos de ácidos grasos y los ésteres de ácidos grasos de otros alcoholes mono- y polifuncionales en la mezcla.

25 Además, debería quedar claro que se han tratado muchos aceites y grasas de origen animal y vegetal mediante el procedimiento de hidrogenación para mejorar su período de caducidad y elevar su temperatura de punto de fusión. Esto se conoce en la técnica. También pueden emplearse cualquiera de los aceites y grasas anteriormente mencionadas en la presente invención en forma de aceite o grasa hidrogenada, por ejemplo, sebo hidrogenado, o aceite de soja hidrogenado. Similarmente, se conoce bien en la industria de las grasas y aceites el calentamiento de un aceite insaturado en ausencia de aire con el fin de permitir las reacciones intermoleculares que aumenten el peso molecular promedio de la grasa o aceite; el producto de dicho tratamiento se conoce como "aceite espesante". Debería tenerse en cuenta que también puede emplearse cualquier aceite espesante o grasa en la presente invención, por ejemplo, aceite espesante de soja.

30 En este momento, debe enfatizarse que el procedimiento de transesterificación/alcoxilación para la preparación de polioles base líquidos del presente documento es particularmente apropiado para convertir ésteres de ácido graso sin grupos OH en los radicales de ácido graso, tales como, por ejemplo, ésteres de ácido graso a base de ácido láurico, mirístico, palmítico, esteárico, palmitoleico, oleico, erúxico, linoleico, linolénico, eleaestearico o araquidónico o sus mezclas, en los polioles de poliéter de base deseados. Esto se debe a que la incorporación de cadenas de ácido graso en el poliol no requiere que estas cadenas proporcionen grupos hidroxilo para la reacción de uretano posterior. La formulación de este poliol de poliéter de base es tal que existen siempre suficientes grupos hidroxilo sin ninguna contribución de los componentes de aceite natural.

La preparación apropiada del poliol base de bajo peso molecular requiere la selección apropiada de las cantidades de los reactivos que se escogen para formar el poliol de poliéter de base. En particular, se requiere atención a las relaciones molares de los reactivos. El hecho de escoger las cantidades apropiadas de los reactivos de manera que el componente de poliol base que se forme tenga el número de hidroxilo deseado y la funcionalidad media deseada como se especifica en el presente documento, contribuye a garantizar que el componente de aceite natural se incorpore por completo, es decir, reacciona de forma completa, al poliol base. También es necesario que exista una cantidad suficiente de átomos de hidrógeno activo de Zerewitinoff de manera que el poliol base resultante tenga un número de hidroxilo y una funcionalidad media teórica que se encuentre dentro de los intervalos especificados en el presente documento. Esto se consigue llevando a cabo un equilibrio de hidroxilo en la combinación de reactivos que se haya seleccionado para formar el poliol base, comprobando los resultados de los cálculos, y haciendo los ajustes en las cantidades de reactivos hasta que parezca que los valores computados han sido elegidos de forma sensata.

Para cada reactivo, es necesario conocer detalles tales como, por ejemplo, la pureza, composición, peso molecular y concentración de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff. Posteriormente, se pueden postular las cantidades relativas de cada uno de los reactivos para el poliol base propuesto. Normalmente, esto se lleva a cabo considerando la masa de cada reactivo que se podría usar en un aparato de reacción apropiado, por ejemplo. Independientemente del modo donde se escojan las cantidades de reactivo, a continuación se calcula la composición eficaz del poliol base en términos de todos estos reactivos y se calcula de dos formas, en moles y en fracción de peso eficaz del poliol base.

Posteriormente se calcula el número de hidroxilo esperado del poliol base sumando el producto de:

(fracción en peso de reactivo) x (número de hidroxilo del reactivo) para todos los reactivos propuestos.

Para que sea apropiado para su uso en la presente invención, el valor debería encontrarse dentro del intervalo de 190 a 500; lo más preferentemente, dentro del intervalo de 300 a 400.

Será necesario calcular la funcionalidad promedio esperada del poliol base. Esto se determina calculando el cociente donde el numerador consiste en la suma, para todos los reactivos, de la masa del compuesto de átomos de hidrógeno activo de Zerewitinoff por el peso equivalente del compuesto; y el denominador consiste en la suma, para todos los reactivos, de los moles de cada componente de aceite natural más la suma, para todos los reactivos, de los moles de cada compuesto de átomos de hidrógeno activo de Zerewitinoff. Este procedimiento de cálculo proporciona un valor teórico de la funcionalidad media del poliol base, que rechaza la isomerización de óxido de propileno con alcohol alílico que forma grupos hidroxilo adicionales debido a que esta reacción no tiene lugar, hasta un grado significativo, en el intervalo de número de hidroxilo de interés en la síntesis del poliol base.

Para resultar apropiado para su uso en la presente invención, el poliol base resultante debe tener una funcionalidad media dentro del intervalo de 1,7 a 5,0.

Estos cálculos proporcionan al experto en la materia un procedimiento mediante el cual pueden seleccionarse combinaciones apropiadas de reactivos y relaciones molares variables de estos reactivos, donde todos los reactivos individuales se incorporan por completo en el componente de poliol base.

También es posible investigar experimentalmente diversas combinaciones preparando polioles base con una diversidad de reactivos diferentes y una diversidad de relaciones molares. Algunas de las técnicas experimentales que pueden emplearse para comprobar la incorporación completa de todos los reactivos incluyen, por ejemplo, la inspección visual del poliol base para más de una fase, filtrando el poliol base para inspeccionar los reactivos sólidos residuales, cromatografía de exclusión por tamaño y técnicas de cromatografía de líquidos o gases que se pueden calibrar con componentes de reactivo o patrones de compuesto puro con el fin de determinar la composición relativa del poliol base.

Como regla general, un poliol base con dos o más fases líquidas a temperatura y presión ambientales no se considera una combinación aceptable de reactivos. Más de una fase líquida en el componente de poliol base indica que no tiene lugar la incorporación completa de los reactivos en el poliol base.

Los componentes de aceite natural se emplean en la preparación de los polioles de poliéter de base de acuerdo con la invención en cantidades de un 5 a un 85 % en peso, preferentemente de un 20 a un 60 % en peso, a base de la cantidad de producto final.

En una realización de la invención, se usa un hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo, preferentemente hidróxido potásico, como catalizador básico. Puede añadirse el catalizador a la mezcla de reacción en forma de disoluciones acuosas, o en forma anhidra. Preferentemente, se retira cualquier agua de la disolución presente o agua formada mediante desprotonación de los grupos OH, antes de la adición de los componentes de aceite natural a la mezcla de reacción. La deshidratación puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante tratamiento térmico a presión reducida a temperaturas de 80 °C a 150 °C y, opcionalmente, se puede complementar con separación con un gas inerte. Finalmente, pueden retirarse las trazas residuales de agua de la mezcla de reacción, mediante reacción con cantidades pequeñas de óxido de alquileo antes de la adición de un componente de aceite natural. Como regla, un 5 % en peso de óxido de alquileo, a base de la cantidad total de mezcla de reacción presente en el

reactor, es suficiente para ello. La concentración de catalizador es de un 0,02 a un 1 % en peso, a base de la cantidad del producto final, y preferentemente se emplea de un 0,05 a un 0,25 % en peso de catalizador.

5 En otra realización de la invención, se emplean productos de adición de óxido de alquileo de compuestos iniciadores con funcionalidad catalizada por álcali de óxidos de alquileo sobre los compuestos iniciadores que tienen contenidos de alcoxilato de un 0,05 a un 50 % equivalente ("alcoxilatos poliméricos") como catalizadores básicos. Se entiende que el contenido de alcoxilato significa el contenido de átomos de hidrógeno activos-Zerewitinoff retirados por una base mediante desprotonación, entre todos los átomos de hidrógeno activo-Zerewitinoff del catalizador.

10 Puede prepararse el alcoxilato polimérico empleado como catalizador en una etapa de reacción por separado mediante adición catalizada por álcali de óxidos de alquileo sobre los compuestos iniciadores que tienen átomos de hidrógeno activo-Zerewitinoff ya comentados con anterioridad. Convencionalmente, se emplea un hidróxido de metal alcalino o metal alcalino térreo, por ejemplo KOH, como catalizador en la preparación del alcoxilato polimérico en cantidades de un 0,1 a un 1 % en peso, a base de la cantidad a preparar, se deshidrata la mezcla de reacción a vacío, se lleva a cabo la reacción de adición de óxido de alquileo en atmósfera de gas inerte a una temperatura de 100 a 150 °C hasta alcanzar un número de OH de 150 a 1.200 mg KOH/g, y posteriormente se ajusta el producto a los contenidos de alcoxilato anteriormente mencionados de un 0,05 a 50 % equivalente mediante adición de un hidróxido de metal alcalino o metal alcalino térreo adicional y posterior deshidratación. Este procedimiento forma VGSM (medio de iniciación de glicerina de vacío). Los alcoxilatos poliméricos fabricados de tal forma se pueden almacenar por separado bajo una atmósfera de gas inerte. Ya se han empleado durante mucho tiempo en la preparación de polioles de poliéter de cadena larga. Convencionalmente, se escoge la cantidad de alcoxilato polimérico empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención, de manera que corresponda a una cantidad de hidróxido de metal alcalino o metal alcalino térreo, a base del producto final de acuerdo con la invención, de 200 ppm a un 1 % en peso. Por supuesto, los alcoxilatos poliméricos también pueden emplearse en forma de mezclas.

25 También se pueden preparar los alcoxilatos poliméricos *in situ* en el mismo reactor directamente antes de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. En este caso, se prepara la cantidad de alcoxilato polimérico necesario para un lote de polimerización en el reactor, mediante el procedimiento descrito en el párrafo anterior. En este procedimiento, por supuesto, se garantiza que también se pueden agitar cantidades extremadamente pequeñas del compuesto iniciador (es decir, compuesto de iniciador) al comienzo de la reacción. Esto se puede conseguir, si resulta apropiado, mediante el uso de disolventes inertes, tales como tolueno y/o THF.

30 En una tercera realización de la invención, se emplean aminas alifáticas o aromáticas como catalizadores básicos. Las aminas que pueden emplearse como catalizadores son, por ejemplo, aminas alifáticas o alcanolamina, tales como N,N-dimetilbencilamina, dimetilaminoetanol, dimetilaminopropanol, N-metildietanolamina, trimetilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metilpirrolidina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,4-dimetilpiperazina o N-metilmorfolina. Las aminas aromáticas, tales como imidazol y derivados de imidazol con sustitución alquilo, N,N-dimetilanilina, 4-(N,N-dimetil)aminopiridina y copolímeros parcialmente reticulados de 4-vinilpiridina o vinilimidazol y divinilbenceno, también pueden usarse de forma sencilla. Una revisión exhaustiva de las aminas que pueden usarse se proporciona por parte de M. Ionescu y col. en "Advances in Urethanes Science and Technology", 1998, 14, 151-218. Preferentemente, se emplean aminas terciarias alifáticas o alcanolaminas, así como también imidazol y los derivados mencionados de piridina o imidazol. Pueden emplearse los catalizadores en concentraciones de 200 ppm a 10.000 ppm, en base a la cantidad de producto final, y se prefiere un intervalo de 40 concentración de 200 ppm a 5.000 ppm.

45 El procedimiento de preparación del componente de poliol base líquida transparente de la presente invención se lleva a cabo con detalle como se muestra a continuación: Inicialmente se introducen los compuestos iniciadores de bajo peso molecular, el(los) catalizador(es) y finalmente un componente de aceite natural en el reactor y se hacen reaccionar con óxidos de alquileo bajo una atmósfera inerte a temperaturas de 80 °C a 170 °C, preferentemente de 100 °C a 150 °C (o de 80 °C a 150 °C si se usan catalizadores de amina), suministrándose los óxidos de alquileo de forma continua al reactor de manera normal de forma que no se superen los límites de seguridad de presión del sistema de reactor. Dichas reacciones se llevan a cabo de forma convencional en el intervalo de presión de 1 kPa a 1000 kPa. Tras el final de la fase de dosificación de óxido de alquileo, tiene lugar una fase de pos-reacción de forma convencional, en la cual tiene lugar la reacción de óxido de alquileo residual. Se alcanza el final de la fase de pos-reacción cuando no se puede detectar ninguna disminución de presión adicional en el tanque de reacción. Con el fin de excluir la presencia de agua con certeza, también se puede llevar a cabo la deshidratación *a vacío* a temperaturas de 80 °C a 150 °C (o de 40 °C a 130 °C si se usan catalizadores de amina), opcionalmente mediante separación adicional con un gas inerte, antes de la adición del componente de aceite natural. Si se usan aminas como catalizadores, en primer lugar estos se pueden añadir también tras dicha etapa de deshidratación. También es posible, en primer lugar, pre-alargar los compuestos iniciadores mediante polimerización de una determinada cantidad de óxido de alquileo antes de la adición del componente de aceite natural. Si se tienen que liberar las trazas de agua de los compuestos iniciadores mediante la dosificación anterior de óxido de alquileo, en general, resulta suficiente un 5 % en peso de óxido de alquileo, a base de los contenidos del reactor.

60 Si se emplean catalizadores de amina, normalmente se dejan en el producto final. Si se emplean otros catalizadores, es necesario el tratamiento de los productos de reacción obtenidos para llegar a los polioles de poliéter de base de acuerdo con la invención.

Cuando se usan catalizadores alcalinos, puede retirarse cualquier alcalinidad residual de los polioles de poliéter de base mediante neutralización. Puede retirarse cualquier sal precipitada que se forme en los polioles de poliéter de base debido a la neutralización, por medio, por ejemplo, de filtración. En otras palabras, los polioles de poliéter de base se tratan de acuerdo con procedimientos convencionales para el tratamiento de polioles de poliéter.

5 El tratamiento de los polioles de poliéter de base de acuerdo con la invención de manera convencional mediante neutralización de los grupos terminales de alcoxilato con ácidos carboxílicos, normalmente se usa en cantidades mayores que las estequiométricas. También es posible el tratamiento usando agentes de adsorción, como se describe por ejemplo en el documento WO 2003/106535. Además es posible, como se ha demostrado, por ejemplo,
10 en el documento WO 2001/10880 o en el documento DE-A 34 01 780, llevar a cabo el tratamiento mediante intercambio iónico sobre intercambiadores catiónicos ácidos.

El uso de agentes de adsorción es especialmente ventajoso en la preparación de cantidades pequeñas (piloto) de los productos de acuerdo con la invención. Se deben separar del producto final mediante filtración. Si se usan ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido láctico, posiblemente pueden obtenerse sales solubles de metal alcalino en el poliol, las cuales pueden permanecer en el producto con la condición de que el uso pretendido del poliol de poliéter de base pueda tolerar la concentración de carboxilato de metal alcalino restante.
15

Los compuestos apropiados a usar como monómeros etilénicamente insaturados, es decir, el componente (b) de la presente invención, incluyen, por ejemplo, los monómeros etilénicamente insaturados que se sabe que son útiles en los polioles poliméricos. Los monómeros apropiados incluyen, por ejemplo, dienos conjugados alifáticos tales como butadieno e isopreno; monómeros aromáticos de monovinilideno tales como estireno, α -metil-estireno, (t-butil)estireno, cloroestireno, cianoestireno y bromoestireno; ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus ésteres tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acilato de butilo, ácido itacónico, anhídrido maleico y similares; nitrilos y amidas α,β -etilénicamente insaturados tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetil acrilamida, N-(dimetilaminometil)acrilamida y similares; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo; éteres vinílicos, vinil cetonas, haluros de vinilo y vinilideno así como también una amplia variedad de otros materiales etilénicamente insaturados que se pueden copolimerizar con el aducto monomérico anteriormente mencionado o monómero reactivo. Se entiende que las mezclas de dos o más de los monómeros anteriormente mencionados también pueden emplearse de forma apropiada en la preparación del estabilizante pre-conformado. De los monómeros anteriores, se prefieren los monómeros aromáticos de monovinilideno, en particular estireno, y los nitrilos etilénicamente insaturados, en particular acrilonitrilo. De acuerdo con el presente aspecto de la presente invención, es preferible que estos monómeros etilénicamente insaturados incluyan estireno y sus derivados, acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, cloruro de vinilideno, siendo estireno y acrilonitrilo monómeros particularmente preferidos.
20
25
30

Es preferible usar estireno y acrilonitrilo en cantidades suficientes para que la relación en peso de estireno con respecto a acrilonitrilo (S:AN) sea de aproximadamente 80:20 a 20:80, más preferentemente de 75:25 a 60:40. Esas relaciones son apropiadas para polioles poliméricos y los procedimientos de preparación de los mismos, independientemente de si comprenden los macrómeros etilénicamente insaturados o los estabilizantes preformados de la presente invención.
35

Sobre todo, la cantidad de monómero o monómeros etilénicamente insaturados presentes en los polioles poliméricos es de la menos aproximadamente un 20 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente un 30 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente un 40 % en peso, y lo más preferentemente al menos aproximadamente un 45 % en peso, a base de un 100 % en peso del poliol polimérico. La cantidad de monómero o monómeros etilénicamente insaturados presentes en los polioles poliméricos es de aproximadamente un 60 % en peso o menos, y preferentemente de aproximadamente un 55 % en peso o menos. Los polioles poliméricos de la presente invención normalmente tienen un contenido de sólidos que varía entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, incluidos, por ejemplo de un 20 % a un 60 % en peso, preferentemente de un 30 % a un 55 % en peso, más preferentemente de un 40 % a un 55 % en peso, y lo más preferentemente de un 45 % a un 55 % en peso, a base del peso total del poliol polimérico.
40
45

Los estabilizantes pre-conformados, componente (c), son opcionales de acuerdo con la presente invención. No obstante, es preferible que esté presente un estabilizante pre-conformado en los polioles poliméricos y el procedimiento de preparación de estos polioles poliméricos. Los estabilizantes pre-conformados apropiados incluyen, por ejemplo, los que se conocen en la técnica e incluyen sin limitación los descritos en las referencias comentadas en el presente documento. Los estabilizantes pre-conformados preferidos incluyen los comentados en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 4.148.840 (Shah), 5.196.476 (Simroth), 5.364.906 (Critchfield), 5.990.185 (Fogg), 6.013.731 (Holeschovsky y col.), 6.455.603 (Fogg) y 7.179.882 (Adkins y col.), cuyas divulgaciones se incorporan por referencia en el presente documento.
50
55

El procedimiento de producción del estabilizante pre-conformado es similar al procedimiento de preparación del poliol polimérico. El intervalo de temperatura no es crítico y puede variar de aproximadamente 80 °C hasta aproximadamente 150 °C o más, prefiriéndose el intervalo de 115 °C a 125 °C. Deben seleccionarse el catalizador y la temperatura de manera que el catalizador tenga una tasa razonable de descomposición con respecto al tiempo de retención en el reactor para un reactor de flujo continuo o el tiempo de suministro para un reactor semi-continuo.
60

Las condiciones de mezcla empleadas son las que se obtiene usando un reactor mixto inverso (por ejemplo, un matraz agitado o autoclave agitado). Los reactores de este tipo mantienen la mezcla de reacción relativamente homogénea y, de este modo, evitan la presencia de relaciones de monómero con respecto a macrómero elevadas y localizadas en los reactores tubulares, donde se añade todo el monómero al comienzo del reactor.

- 5 Los estabilizantes pre-conformados, componente (c), de la presente invención comprenden dispersiones en el diluyente y cualquier monómero donde probablemente esté presente el estabilizante pre-conformado en forma de moléculas individuales o como grupos de moléculas en "micelas", o sobre la superficie de partículas poliméricas pequeñas.

- 10 Los iniciadores de radicales libres apropiados a usar como componente (b) en la presente invención incluyen, por ejemplo, los que se sabe que son apropiados para los polioles poliméricos. Los ejemplos de iniciadores de polimerización por radicales libres apropiados para la presente invención incluyen iniciadores tales como, por ejemplo, peróxidos que incluyen tanto hidroperóxidos como peróxidos de alquilo, persulfatos, perboratos, percarbonatos, compuestos azo, etc. Algunos ejemplos específicos incluyen catalizadores tales como agua oxigenada, di(t-butil)-peróxido, acetato de di-butilperoxi dietilo, peroctoato de t-butilo, peroxi isobutirato de t-butilo, peroxi 3,5,5-trimetil hexanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peroxi pivalato de t-butilo, peroxi pivalato de t-amilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo), etc.

- 15 Los iniciadores útiles también incluyen, por ejemplo, los catalizadores que tienen una semivida satisfactoria dentro de los intervalos de temperatura usados en la formación del poliol polimérico. Normalmente, la semivida del catalizador debería ser de aproximadamente un 25 % o menos del tiempo de residencia en el reactor en cualquier momento dado. Los iniciadores preferidos para esta parte de la invención incluyen peróxidos de acilo tales como peróxido de didecanoilo y peróxido de dilauroilo, peróxidos de alquilo tales como peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, t-butilperpivalato, peroxi pivalato de t-amilo, peroctoato de t-amilo, hexoato de 2,5-dimetilhexano-2,5-di-per-2-etilo, perneodecanoato de t-butilo, t-butilperbenzoato y 1,1-dimetil-3-hidroxibuti-peroxi-2-etilhexanoato y catalizadores azo tales como azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis-(2-metoxil-butironitrilo) y mezclas de los mismos. Los más preferidos son los peróxidos de alquilo descritos anteriormente y los catalizadores azo.

- 20 La cantidad de iniciador de radicales libres usada en el presente documento no es crítica y puede variarse dentro de unos límites amplios. En general, la cantidad de iniciador varía de aproximadamente un 0,01 a un 2 % en peso, a base de un 100 % en peso del poliol polimérico final. Los aumentos en la concentración de catalizador tienen como resultado un conversión de monómero hasta un determinado punto, pero pasado éste, los aumentos adicionales no se traducen en un aumento sustancial de la conversión. Normalmente, la concentración de catalizador particular es un valor óptimo, considerando todos los factores incluyendo los costes.

- 25 Además, opcionalmente el poliol polimérico y el procedimiento de preparación del poliol polimérico pueden comprender un agente de transferencia de cadena, es decir, componente (e). El uso de agentes de transferencia de cadena y su naturaleza se conoce en la técnica. Los agentes de transferencia de cadena también se denominan comúnmente agentes de control de polímero (PCA), reguladores de peso molecular y/o moderadores de reacción. Normalmente, los agentes de transferencia de cadena sirven para controlar el peso molecular del poliol polimérico.

- 30 Los agentes de transferencia de cadena apropiados y los procedimientos para su preparación se conocen y se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 3.953.393, 4.119.586, 4.463.107, 5.324.774, 5.814.699 y 6.624.209, cuyas divulgaciones se incorporan por referencia en el presente documento. Cualquiera de los agentes de transferencia de cadena conocidos puede resultar apropiado en el presente documento, con la condición de que no afecte de manera negativa al rendimiento del poliol polimérico. Algunos ejemplos de materiales apropiados para usar como agentes de transferencia de cadena incluyen compuestos de metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, alcoholes alílicos, tolueno, etilbenceno, mercaptanos incluyendo por ejemplo dodecilmercaptano, octadecilmercaptano, etano tiol, tolueno tiol, etc., hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo, etc., aminas tales como dietilamina, trietilamina, enol-éteres, etc. Si se usa en la presente invención, normalmente el agente de transferencia de cadena está presente en una cantidad de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 % en peso, más preferentemente de aproximadamente un 0,2 a aproximadamente un 8 % en peso, a base del peso total del poliol polimérico (antes de la separación). Aunque no sea necesario, normalmente se retiran los agentes de transferencia de cadena del producto al final de procedimiento mediante procedimientos comunes tales como destilación a vacío.

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

- 35 Preferentemente, los polioles poliméricos se producen mediante la utilización de un relación baja de monómero con respecto a poliol que se mantiene durante toda la mezcla de reacción durante el procedimiento. Esto se logra empleando condiciones que proporcionan una conversión rápida del monómero en polímero. En la práctica, se mantiene una relación baja de monómero con respecto a poliol, en el caso de operación semi-continua y continua, mediante el control de las condiciones de mezcla y temperatura y, en el caso de operación semi-continua, también mediante 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 más, siendo el intervalo preferido de 115 °C a 125 °C. Como se ha apreciado anteriormente en el presente documento, el catalizador y la temperatura deberían seleccionarse de forma que el catalizador tenga una tasa razonable de descomposición con respecto al tiempo de retención en el reactor para un reactor de flujo continuo o el tiempo de suministro para un reactor semi-continuo.

Las condiciones de mezcla empleadas son las que se obtienen usando un reactor mixto inverso (por ejemplo, un matraz agitado o autoclave agitado). Los reactores de este tipo mantienen la reacción relativamente homogénea y, de ese modo, evitan la existencia de relaciones de monómero con respecto a poliol elevadas y localizadas en los reactores tubulares, cuando dichos reactores se operan con todos los monómeros añadidos al comienzo del reactor.

Los polioles poliméricos de la presente invención comprenden dispersiones en las cuales las partículas poliméricas (ya sean partículas individuales o conglomerados de partículas individuales) tienen un tamaño relativamente pequeño y, en una realización preferida, tienen un tamaño medio en peso menor que aproximadamente diez micrómetros. No obstante, cuando se usan contenidos elevados de estireno, las partículas tienden a ser grandes; pero los polioles poliméricos resultantes son altamente útiles, en particular cuando la aplicación de uso final requiere la menor decoloración posible.

Tras la polimerización, generalmente, los constituyentes volátiles, en particular cualesquier resto de monómeros o agentes de transferencia de cadena se separan del producto mediante el procedimiento usual de destilación de vacío, opcionalmente en una capa de evaporación de película descendente. Puede usarse el producto libre de monómeros como tal, o se puede filtrar para retirar cualquier partícula grande que se pudiera haber formado.

En la realización preferida, todo el producto (es decir, un 100 %) pasa a través del filtro empleado en el ensayo de impedimento de filtración de malla metálica 150 (capacidad de filtrado) que se describe junto con los Ejemplos. Esto garantiza que los productos de poliol polimérico se pueden procesar de forma satisfactoria en todos los tipos de sistemas de máquina sofisticada ahora en uso para una producción de gran volumen de productos de poliuretano, incluyendo los empleados en la mezcla de tipo impacto que requiere el uso de filtros que no pueden tolerar ninguna cantidad significativa de partículas relativamente grandes.

De acuerdo con la presente invención, los siguientes materiales y procedimientos son apropiados para la preparación de espumas de poliuretano a partir de los polioles poliméricos descritos con anterioridad. En términos generales, las espumas de poliuretano se preparan haciendo reaccionar un componente de poliisocianato con un componente reactivo con isocianato, en presencia de al menos un agente de soplado, al menos un catalizador, y al menos un tensioactivo.

Los poliisocianatos apropiados se conocen por parte de los expertos en la materia e incluyen isocianatos no modificados, poliisocianatos modificados y prepolímeros de isocianato. Dichos poliisocianatos orgánicos incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos del tipo descrito, por ejemplo, por parte de W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136. Los ejemplos de dichos isocianatos incluyen los representados mediante la fórmula,



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

Los ejemplos de isocianatos apropiados incluyen diisocianato de etileno; diisocianato de 1,4-tetrametileno; diisocianato de 1,6-hexametileno; diisocianato de 1,12-dodecano; ciclobutan-1,3-diisocianato; ciclohexan-1,3- y 1,4-diisocianato y mezclas de estos isómeros; 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona; por ejemplo German Auslegeschrift 1.202.785 y la patente de Estados Unidos 3.401.190); diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno y mezclas de estos isómeros; dicitlohexilmetan-4,4'-diisocianato (MDI hidrogenado, o HMDI); diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno; diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y mezclas de estos isómeros (TDI); difenilmetan-2,4'- y/o 4,4'-diisocianato (MDI); naftilen-1,5-diisocianato; trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato; polifenilpolimetilén-poliisocianatos del tipo que puede obtenerse mediante condensación de anilina con formaldehído, seguido de fosgenación (MDI bruto), que se describe, por ejemplo, en el documento GB 878.430 y el documento GB 848.671; diisocianatos de norbornano, tales como los descritos en la patente de Estados Unidos 3.492.330; sulfonilisocianatos de m- y p-isocianatofenilo del tipo descrito en la patente de Estados Unidos 3.454.606; poliisocianatos de arilo perclorados del tipo descrito, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3.227.138; poliisocianatos modificados que contienen grupos carbodiimida del tipo descrito en la patente de Estados Unidos 3.152.162; poliisocianatos modificados que contienen grupos uretano del tipo descrito, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3.394.164 y 3.644.457; poliisocianatos modificados que contienen grupos alofanato del tipo descrito, por ejemplo, en los documentos GB 994.890, BE 761.616 y NL 7.102.524; poliisocianatos modificados que contienen grupos isocianurato del tipo descrito, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3.002.973, documento German

Patentschriften 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, y documento German Offenlegungsschriften 1.919.034 y 2.004.048; poliisocianatos modificados que contienen grupos urea del tipo descrito en el documento German Patentschrift 1.230.778; poliisocianatos que contienen grupos biuret del tipo descrito, por ejemplo, en el documento German Patentschrift 1.101.394, patentes de Estados Unidos 3.124.605 y 3.201.372 y en el documento GB 889.050; poliisocianatos obtenidos mediante reacciones de telomerización del tipo descrito, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3.654.106; poliisocianatos que contienen grupos éster del tipo descrito, por ejemplo, en el documento GB 965.474 y GB 1.072.956, en la patente de Estados Unidos 3.567.763 y en el documento German Patentschrift 1.231.688; productos de reacción de los isocianatos anteriormente mencionados con acetales como se describe en el documento German Patentschrift 1.072.385; y poliisocianatos que contiene grupos de ácido graso polimérico del tipo descrito en la patente de Estados Unidos 3.455.883. También es posible usar residuos de destilación que contienen isocianato que se acumulan en la producción de isocianatos a escala comercial, opcionalmente en disolución en uno o más de los poliisocianatos mencionados con anterioridad. Los expertos en la materia reconocen que también es posible usar mezclas de los poliisocianatos descritos con anterioridad.

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

Los prepolímeros con terminación de isocianato también pueden emplearse en la preparación de las espumas flexibles de la presente invención. Se pueden preparar los prepolímeros haciendo reaccionar un exceso de poliisocianato orgánico o sus mezclas con una cantidad secundaria de un compuesto que contiene hidrógeno activo como viene determinado por el conocido ensayo de Zerewitinoff, como se describe por parte de Kohler en "Journal of the American Chemical Society", 49, 318(1927). Estos compuestos y sus procedimientos de preparación se conocen bien por los expertos en la materia. El uso de cualquier compuesto de hidrógeno activo específico no resulta crítico; puede emplearse cualquier compuesto en la práctica de la presente invención.

De acuerdo con la presente invención, el componente reactivo con isocianato para las espumas de poliuretano del presente documento comprende un poliol polimérico como se ha descrito anteriormente. Resulta fácilmente evidente que el componente de poliol convencional tal como, por ejemplo, poliéteres, poliésteres, poliacetales, policarbonatos, poliéstereteres, carbonatos de poliéster, politioéteres, poliamidas, poliésteramidas, poliéteres con terminación de amida, polisiloxanos, polibutadienos y poliacetonas, polibutadienos, policaprolactonas, así como también polioles poliméricos convencionales, polioles modificados con PHD y/o polioles modificados con PIPA que no se basan en polioles de aceite natural; y agentes de reticulación de bajo peso molecular, expansores de cadena, y modificadores reactivos, etc., y sus mezclas, puede estar presente como parte del componente reactivo con isocianato. También resulta fácilmente evidente que los polioles de aceite natural tales como los polioles base usados o descritos como apropiados para producir los polioles poliméricos de la presente invención también se pueden añadir al componente reactivo con isocianato para aumentar más el contenido renovable de las espumas. Los polioles renovables añadidos de esta forma no eliminan la cantidad de poliol renovable requerida en el poliol base usado en la preparación del componente de poliol polimérico. De acuerdo con la presente invención, preferentemente el componente reactivo-isocianato del presente documento comprende de un 5 a un 100 % en peso de un poliol polimérico de la presente invención (es decir, un poliol polimérico donde el poliol base comprende un poliol de aceite natural como se descrito anteriormente) y de un 0 a un 95 % en peso de un componente de poliol convencional, siendo la suma un 100 % en peso del componente reactivo con isocianato.

Los agentes de soplado apropiados para el componente (III) de las espumas de poliuretano del presente documento incluyen, pero sin limitarse a compuestos tales como, por ejemplo, agua, dióxido de carbono, cloruro de metileno, acetona, fluorocarburos, clorofluorocarburos, hidrocloreofluorocarburos, perfluorocarburos e hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Algunos ejemplos apropiados de hidrocloreofluoro-carburos apropiados incluyen compuestos tales como 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1-difluoroetano (HCFC-142b) y clorodifluoro-etano (HCFC-22); de hidrocloreofluoro-carburos apropiados incluyen compuestos tales como 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-propano (HFC-236fa), 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) y 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano (HFC-356mfm); de hidrocarburos perfluorados apropiados incluyen compuestos tales como perfluoropentano o perfluorohexano; y de hidrocarburos apropiados incluyen compuestos tales como diversos isómeros de butano, pentano, ciclopentano, hexano o sus mezclas. Se prefieren agua y dióxido de carbono como agentes de soplado, siendo agua el más preferido.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad de agente de soplado usado normalmente es la que produce espumas que tienen una densidad como se ha descrito en el presente documento. Como apreciará y comprenderá un experto en la técnica, es necesario usar una cantidad grande de agente de soplado para formar una espuma de baja densidad, al tiempo que una espuma de alta densidad requiere una cantidad pequeña de agente de soplado. Normalmente, la cantidad de agente de soplado usada debería producir espumas que tengan una densidad de aproximadamente 0,5 pcf o más, preferentemente de aproximadamente 1,0 pcf o más, más preferentemente de aproximadamente 1,2 pcf o más, y lo más preferentemente de aproximadamente 1,5 pcf o más. La cantidad de agente de soplado usada debería también producir, normalmente, espumas que tengan una densidad menor o igual que 20 pcf, preferentemente menor o igual que 10 pcf, y más preferentemente menor o igual que 8 pcf, y lo más preferentemente menor o igual que 5 pcf. La cantidad de agente de soplado usada en la presente invención debería

producir una espuma que tenga un densidad que varía entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, incluidos, por ejemplo, desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 20 pcf, preferentemente desde aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 10 pcf, más preferentemente desde aproximadamente 1,2 hasta aproximadamente 8 pcf, y lo más preferentemente desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 5 pcf.

5 Los catalizadores apropiados para la espuma de poliuretano de la presente invención incluyen, por ejemplo, compuestos de amina y compuestos organometálicos. Los ejemplos apropiados de dichos catalizadores incluyen aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, pentametildietilentriamina y homólogos superiores (como se describe en, por ejemplo, el documento DE-A 2.624.527 y 2.624.528), 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano, N-metil-N'-dimetil-aminoetilpiperazina, bis-(dimetilaminoalquil)piperazinas, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilbencilamina, adipato de bis-(N,N-dietilaminoetilo), N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-β-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, aminas monocíclicas y bicíclicas junto con éteres bis-(dialquilamino)alquílicos, tales como éter 2,2-bis-(dimetilaminoetilico).

15 Otros catalizadores apropiados que pueden usarse en la producción de las espumas de poliuretano de la invención incluyen, por ejemplo, compuestos organometálicos, y en particular, compuestos de organoestaño. Los compuestos de organoestaño que se pueden considerar apropiados incluyen los compuestos de organoestaño que contienen azufre. Dichos catalizadores incluyen, por ejemplo, mercaptida de di-n-octilestaño. Otros tipos de catalizadores de organoestaño incluyen, preferentemente sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y/o laurato de estaño (II) y compuestos de estaño (IV) tales como, por ejemplo, óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y/o diacetato de dibutilestaño.

25 Los tensioactivos o estabilizantes de espuma que pueden resultar apropiados para la presente invención incluyen, por ejemplo, polisiloxanos, poliéter siloxanos, y preferentemente los que sean insolubles o tengan una baja solubilidad en agua. Generalmente, los compuestos como estos tienen una estructura tal que los copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno están unidos a un residuo de polidimetilsiloxano. Dichos estabilizantes de espuma se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 2.834.748, 2.917.480 y 3.629.308, cuyas revelaciones se incorporan por referencia en el presente documento. Puede emplearse otro tipo de agentes tensioactivos incluyendo los tipos que no son de silicona.

30 Los aditivos apropiados que opcionalmente pueden incluirse en las formulaciones de formación de poliuretano de la presente invención incluyen, por ejemplo, reguladores de célula, inhibidores de reacción, retardadores de llama, plastificantes, pigmentos, cargas, etc. Los ejemplos adicionales de aditivos apropiados, que se pueden incluir opcionalmente en las espumas de poliuretano flexibles de la presente invención se pueden encontrar en Kunststoff-Handbuch, volumen VII, editado por Vieweg & Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munich, 1993, 3ª edición, pp. 104 a 127, por ejemplo.

35 Los siguientes ejemplos ilustran detalles para la preparación y uso de las composiciones de la presente invención. La invención, que se expone en la divulgación anterior, no está limitada en espíritu ni en ámbito por estos ejemplos. Los expertos en la materia comprenderán fácilmente que pueden usarse variaciones de las condiciones y procedimientos de los siguientes procedimientos preparativos para preparar estas composiciones. A menos que se afirme lo contrario, todas las temperaturas están en grados Celsius y todas las partes y porcentajes son partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente.

Ejemplos

Para preparar el polioli base, se emplearon las siguientes materias primas:

SBO: Aceite de soja (refinado, es decir, con eliminación de lecitina, neutralizado, decolorado y sometido a separación de vapor), obtenido en Cargill Inc., Minneapolis, MN

45 **VGSM:** un medio de iniciación de glicerina de vacío que tienen un número de OH de 1020 mg de KOH/g y una concentración de hidróxido potásico de 0,80 % (en peso) medido mediante valoración con HCl y calculado como porcentaje en peso de "KOH".

Anti-Oxidante A: 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo que se encuentra comercialmente disponible en Ciba como IRGANOX® 1076

50 **Preparación de medio de iniciación de glicerina de vacío (VGSM):**

Se introdujeron 77,7 kg de glicerina y 2,44 kg de disolución acuosa de hidróxido potásico (45 %) a temperatura ambiente en un reactor de alcoxilación con presión medida de acero inoxidable de 80 galones (aproximadamente 300 litros). Se purgó el recipiente del reactor con nitrógeno, se cerró y se calentó hasta 110 °C. Se aplicó agitación uniforme y estacionaria de la fase líquida, y posteriormente se aplicó vacío para contribuir a la transferencia de masa. Se condensó el vapor de agua retirado mediante vacío fuera del reactor, y se interrumpió el vacío tras un período de una a dos horas cuando se determinó que la tasa de agua condensada había disminuido en gran

5 medida, y con fines prácticos no se retiró más agua adicional. Se interrumpió el vacío, y se selló el reactor para preparar el suministro de óxido de propileno. Se suministró óxido de propileno (61,2 kg) al reactor de forma gradual al tiempo que se aplicó enfriamiento de manera que se mantuvo la temperatura de la fase líquida en 105 °C. Se sometió a pos-reacción PO de forma completa. Se enfrió el producto en nitrógeno. Este intermedio de producto, VGSM, se caracterizó por un número de hidroxilo de 1020 (mg de KOH/g) y una concentración de hidróxido potásico de un 0,80 % en peso como "KOH".

Se prepararon los siguientes dos Poliols base (Poliol base A y Poliol base B) como se expone en la Tabla 1 mediante el procedimiento descrito a continuación.

Tabla 1: Poliols base

Poliol base	Iniciador/ NOP/AO	Número de OH	Funcionalidad media (calc.)	Viscosidad (cSt)	Contenido de recursos renovables, % en peso	Contenido de Aceite Vegetal, % en peso
Poliol base A	Suc/Gly/ SBO/PO	397	3,5	2470	64	37
Poliol base B	Gly/SBO/EO	207	2,1	133	57	45
NOP: aceite natural AO: óxido de alquileo Suc: sacarosa Gly: glicerina SBO: aceite de soja PO: óxido de propileno EO: óxido de etileno						

10 La preparación de estos poliols de poliéter de base fue de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se empleó un tipo de KOH de catálisis en la preparación de dichos poliols de poliéter. Se proporcionó KOH en forma esencialmente anhidra gracias a un medio de iniciación de glicerina de vacío (VGSM) descrito anteriormente.

Preparación de Poliols base A:

15 El Poliols base A fue un poliols de poliéter de cadena corta con un elevado contenido de recursos renovables. Se preparó este poliols base como se muestra a continuación:
se introdujeron 41,3 kg de VSGM, 34,7 kg de sacarosa y 82,1 kg de aceite de soja (refinado, blanqueado y desodorizado) a temperatura ambiente en un reactor de alcoxilación con presión medida de acero inoxidable de 80 galones (aproximadamente 300 litros), en "arrastre de nitrógeno" a través del espacio de vapor.

20 Se cerró el reactor y se presurizó hasta 150 kPa, absoluta con nitrógeno, y se liberó la presión. Se repitió esto dos veces para garantizar que el reactor se encontraba libre de aire antes de la aplicación de calor. Se estableció una presión de 50 a 100 kPa, absoluta, en el interior del reactor con nitrógeno. Se calentaron los contenidos del reactor hasta 115 °C.

25 Se suministró óxido de propileno (PO) en el reactor de forma gradual al tiempo que se mantuvo la temperatura de la fase líquida en 115 °C. Se controló la tasa de suministro de PO mediante un sistema de control de bucle de retro-suministro para mantener una presión constante.

Se suministró un total de 61,8 kg de óxido de propileno en 300 minutos. Se sometió la mezcla del reactor a pos-reacción a una temperatura de 115 °C a 120 °C, hasta que la presión disminuyó hasta un valor estable, que indicara que todo el PO había reaccionado.

30 Se enfriaron los contenidos del reactor hasta 90 °C, posteriormente se añadieron 0,63 kg de ácido láctico acuoso de concentración 88 % (peso/peso) para neutralizar la alcalinidad residual del poliols base. Se calentó de nuevo la mezcla hasta 110 °C, y se aplicó vacío completo al espacio de vapor del reactor para retirar la humedad del producto de poliols. Se añadió un anti-oxidante A en cantidad suficiente para corresponder a 500 ppm de anti-oxidante en el producto de poliols base. Se mezcló esto de manera uniforme, posteriormente se enfrió y se descargó el producto del reactor bajo una "atmósfera protegida" con nitrógeno.

35 El producto de poliols de poliéter (Poliols base A) fue un líquido transparente con un aspecto uniforme. La inspección visual permite ver que no existen granos de sacarosa que no haya reaccionado en el recipiente de reactor, ni sedimentación del producto de poliols líquido. La Tabla 2A expone las propiedades analíticas del Poliols base A:

Tabla 2A: Propiedades del Polioli base A

Número de hidroxilo, (mg KOH/g)	397
Viscosidad a 25C, mPa-s	2470
Distribución de peso molecular, Polidispersidad mediante GPC	1,44
Peso molecular promedio por GPC	591
Peso Molecular máximo por GPC	667

Mediante cálculo teórico, se estimó la funcionalidad media de hidroxilo de este poliéter en: 3,5. Mediante balance de masas teórico, este polioli base tuvo un contenido de materias renovables de un 63,6 %.

5 Preparación de Polioli base B:

El Polioli base B fue un polioli de poliéter de cadena corta con un elevado contenido de materias renovables. Se preparó este polioli base como se muestra a continuación:

10 se introdujeron 45,2 kg de VGSM y 99,8 kg de aceite de soja (refinado, blanqueado y sometido a eliminación de olores) a temperatura ambiente en un reactor de alcoxilación con presión medida de acero inoxidable de 80 galones (aproximadamente 300 litros) bajo "atmósfera protegida" con nitrógeno a través del espacio de vapor.

Se cerró el reactor y se presurizó hasta 200 kPa, absoluta con nitrógeno, y se liberó la presión. Se repitió esto dos veces para garantizar que el reactor se encontraba libre de aire. Se calentaron los contenidos del reactor hasta 125 °C, y se estableció una presión de nitrógeno de 110 kPa, absoluta, en el reactor.

15 Se suministró óxido de etileno (EO) en el reactor de forma gradual al tiempo que se enfrió de forma que la temperatura de la fase líquida se mantuviera en 125 °C. Se controló la tasa de suministro de EO mediante un sistema de control de bucle de retro-suministro y un protocolo de seguridad para limitar la cantidad total de óxido sin reaccionar presente en el espacio de vapor del reactor en cualquier momento, y para mantener generalmente una presión constante.

20 Se suministró una cantidad total de 74,9 kg de óxido de etileno en 300 minutos. Se sometió la mezcla de reacción a pos-reacción a una temperatura de 125 °C a 130 °C, hasta que la presión disminuyó hasta un valor estable, que indicara que todo el PO había reaccionado.

25 Se enfriaron los contenidos del reactor hasta 90 °C, posteriormente se añadieron 0,63 kg de ácido láctico acuoso de concentración 88 % (peso/peso) para neutralizar la alcalinidad residual del polioli. Se calentó de nuevo la mezcla de reacción hasta 110 °C, y se aplicó vacío completo al espacio de vapor del reactor para retirar la humedad del producto. Se añadió un anti-oxidante A en cantidad suficiente para corresponder a 500 ppm de anti-oxidante en el producto de polioli. Se mezcló esto de manera uniforme, posteriormente se enfrió y se descargó el producto de polioli base del reactor al tiempo que se mantenía bajo una "atmósfera protegida" con nitrógeno.

El producto de poliéter fue un líquido transparente con un aspecto uniforme. La Tabla 2B expone las propiedades analíticas del Polioli base B:

30

Tabla 2B: Propiedades del Polioli base B

Número de hidroxilo, (mg KOH/g)	207
Viscosidad a 25C, mPa-s	144
Color, Gardner	2
pH (isopropanol / agua)	8
Distribución de peso molecular, Polidispersidad mediante GPC	1,15
Peso molecular promedio por GPC	625
Peso Molecular máximo por GPC	748

Mediante cálculo teórico, se estimó la funcionalidad media de hidroxilo de este poliéter en: 2,1. Mediante balance de masas teórico, este polioli base tuvo un contenido de materias renovables de un 57 %.

35 Se usaron posteriormente estos dos polioles base, Polioli base A y Polioli base B, para preparar polioles poliméricos (PMPO) en un procedimiento por separado.

Se usaron los siguientes componentes para preparar polioles poliméricos:

<u>Poliol A:</u>	un aducto de óxido de propileno de sorbitol, que contiene un 8 % de óxido de etileno y que tiene un número de hidroxilo de 28
<u>Poliol base A:</u>	un poliol de poliéter líquido transparente que tiene una funcionalidad de 3,6, un peso molecular promedio en número de 591 y un número de OH de 397, y que comprende el producto de transesterificación/alcoxilación de VGSM, sacarosa y aceite de semilla de soja con óxido de propileno como se ha descrito con anterioridad
<u>Poliol base B:</u>	un poliol de poliéter líquido transparente que tiene una funcionalidad de 2,1, un peso molecular promedio en número de 625 y un número de OH de 207, y que comprende el producto de transesterificación/alcoxilación de VGSM y aceite de semilla de soja con óxido de etileno como se ha descrito con anterioridad
<u>CTA:</u>	Isopropanol, un agente de transferencia de cadena
<u>SAN:</u>	monómeros de estireno:acrilonitrilo
<u>TMI:</u>	isocianato de isopropenil dimetil bencilo (un isocianato alifático insaturado) comercializado como TMI® por Cytec Industries
<u>TBPO:</u>	terc-butilperoxioctoato
<u>AIBN:</u>	2,2'-azobisisobutironitrilo, un iniciador de polimerización por radicales libres disponible comercialmente como VAZO 64 de E.I. DuPont de Nemours y Co.
<u>TAPP:</u>	terc-amilperoxi pivalato, un iniciador de polimerización por radicales libres disponible comercialmente en Akzo-Nobel y United Initiators
<u>Viscosidad:</u>	se midieron las viscosidades mediante un viscosímetro Cannon-Fenske (cSt a 25 °C) se determinó la capacidad de filtración mediante dilución de una parte en peso de muestra (por ejemplo, 200 gramos) de poliol polimérico con dos partes en peso de isopropanol anhidro (por ejemplo, 400 gramos) para retirar cualesquiera limitaciones de viscosidad usando una cantidad fija de material respecto a un área fija de corte transversal de tamiz (por ejemplo, diámetro de 1 1/8 pulgada (2,86 cm)), de manera que todo el poliol polimérico y las disoluciones de isopropanol pasen mediante gravedad a través de un tamiz de malla 150. El tamiz de malla 150 tiene una malla cuadrada con una abertura media de malla metálica de 105 micrómetros y es un tamiz de malla cuadrada 150 "Standard Tyler".
<u>Impedimento de Filtración (es decir, capacidad de filtración):</u>	

Procedimiento General para la Preparación de Macrómeros

- 5 Macrómero A: preparado mediante calentamiento de Polioliol A (100 partes), TMI (2 partes) y 100 ppm de catalizador de octoacto estannoso a 75 °C durante 2 horas.

Procedimiento General para la Preparación de Estabilizantes Pre-conformados:

- 10 Se preparó el estabilizante pre-conformado en un sistema de reacción de dos etapas que comprendía un reactor de tanque agitado de forma continua (CSTR) equipado con un impulsor y 4 tabiques deflectores (primera etapa) y un reactor de flujo pistón (segunda etapa). El tiempo de residencia en cada reactor fue de aproximadamente 60 minutos. Se bombearon los reactivos de forma continua al reactor, procedentes de los tanques de suministro a través de un mezclador estático en línea y posteriormente a través de un tubo de suministro al interior del reactor, donde se mezclaron bien. Se controló la temperatura de la mezcla de reacción en 120 °C. Se hizo rebosar el producto procedente del reactor de segunda etapa a través de un regulador de presión diseñado para controlar la presión en cada etapa a 448,15 kPa. El producto, es decir, el estabilizante pre-conformado, posteriormente se hizo pasar a través de un dispositivo de enfriamiento y al interior de un recipiente de recogida. La Tabla 3 desvela la formulación de estabilizante pre-conformado.
- 15

Tabla 3: Composición del Estabilizante Pre-conformado:

Estabilizante Pre-conformado	PFS A
Tipo CTA	Isopropanol
CTA en suministro, % en peso	30-80 %
Macrómero	Macrómero A
Macrómero en suministro, % en peso	10-40 %
Monómeros en suministro, % en peso	10-30 %
Concentración de TBPO, % en peso	0,01-2 %

En la Tabla 3, las concentraciones en % en peso están a base del suministro total.

- 20 Preparación de Polioliol Polimérico:

Esta serie de ejemplos se refiere a la preparación de polioles poliméricos. Se prepararon los polioles poliméricos en un sistema de reacción de dos etapas que comprendía un reactor de tanque agitado de forma continua (CSTR) equipado con un impulsor y 4 tabiques deflectores (primera etapa) y un reactor de flujo pistón (segunda etapa). El tiempo de residencia en cada reactor fue de aproximadamente 60 minutos. Se bombearon de forma continua los reactivos a partir de los tanques de suministro a través de un dispositivo de mezcla estático en línea y posteriormente a través de un tubo de suministro en el interior del reactor, donde se mezclaron bien. Se controló la temperatura de la mezcla de reacción en 115 °C o 120 °C. Se hizo rebosar el producto procedente del reactor de segunda etapa a través de un regulador de presión diseñado para controlar la presión en cada etapa a 310,26 kPa. El producto, es decir, el polirol polimérico, posteriormente se hizo pasar a través de un dispositivo de enfriamiento y al interior de un recipiente de recogida. Se separó a vacío el producto bruto para retirar volátiles. Se calculó el polímero total en % en peso en el producto a partir de las concentraciones de monómeros medidas en el polirol polimérico bruto antes de la separación. Se usó el estabilizante pre-conformado PFS A descrito en la Tabla 3 para producir polioles poliméricos en los ejemplos de la Tabla 4. Todos los porcentajes están expresados en términos de % en peso de suministro total.

Tabla 4: Polioles Poliméricos 1-5

Ejemplo	PMPO 1	PMPO 2	PMPO 3	PMPO 4	PMPO 5
Poliol base (% en peso en suministro total)	A(65,3 %)	A(63,6 %)	A(60,6 %)	B(46,8 %)	B(46,8 %)
Monómeros SAN (% en peso en suministro total)	28,6 %	27,7 %	30,6 %	40,3 %	40,3 %
Relación en peso S:AN	65:35	65:35	65:35	62:38	50:50
PFS A (% en peso en suministro total)	5,5	8,3	8,3	12,5	12,5
CTA total (% en peso en suministro total)	3,6 %	5 %	5 %	7,5 %	7,5 %
Iniciador AIBN (% en peso en suministro total)	0,25 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Iniciador TAPP (% en peso en suministro total)	0 %	0,38 %	0,5 %	0,4 %	0,4 %
Sólidos (% en peso)	26 %	24 %	28 %	37 %	39 %
Viscosidad (cSt a 25 °C)	7355	7292	9723	1787	12903
Número de OH	293*	290	266	114	116
Filtración malla metálica 150	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
** este número de OH es teórico y se calculó, no se midió.					

Todos los polioles poliméricos formados en la Tabla 4 fueron estables frente al almacenamiento como se define en el presente documento. Las propiedades de filtración de estos polioles poliméricos no cambiaron de forma significativa tras el envejecimiento en laboratorio durante 6 meses. Se usaron los polioles poliméricos 3-5 para preparar espumas en recipientes usando una formulación de poliisocianurato soplada con hidrocarburos como se expone en la Tabla 5.

Además de los polioles poliméricos descritos anteriormente, se usaron los siguientes componentes para preparar estas espumas:

Poliol de Poliéster A: un polirol de poliéster preparado a partir de anhídrido ftálico y dietilenglicol que tiene una funcionalidad de aproximadamente 2, un peso molecular promedio en número de aproximadamente 468 y un número de OH de aproximadamente 240, disponible comercialmente como Stepanpol® de Stepan Company, Northfield, IL.

Poliol B: un aducto de óxido de propileno de sacarosa, propilenglicol y agua que tiene una funcionalidad de aproximadamente 5,2 y un número de hidroxilo de aproximadamente 470

Fyrol PCF: tris(2-cloroisopropil)fosfato, un retardador de llama
Saytex RB-79: diéster/eter diol de anhídrido tetrabromoftálico, un retardador de llama
Tegostab B-8465: tensioactivo de silicona apropiado para estabilizar espumas PIR, es un producto de Evonik Goldschmidt Corp., Hopewell, VA.

Catalizador A: octoato de potasio de 75% en dietilenglicol de 25%, disponible comercialmente como Dabco K15

Catalizador B: un catalizador de amina útil para la preparación de espuma de poliuretano disponible comercialmente como POLYCAT 43 de Air Products and Chemicals Corp., Allentown, PA

Catalizador C: bis(2-dimetilaminoetil)(metil)amina, disponible comercialmente como Desmorapid PV de Bayer Material Science LLC de Pittsburgh, PA

Agente de Soplado A: una mezcla 70:30 pwb de ciclopentano y 2-metilbutano que se encuentra comercialmente disponible como EXXSOL™ 1600 de ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX.

Se prepararon espumas de poliisocianurato a partir de las partes en peso de los componentes listados a continuación en las Tablas. En primer lugar se combinaron los polioles y otros componentes y posteriormente se hicieron

reaccionar con el isocianato. Se prepararon las espumas en el laboratorio usando procedimientos de mezcla manual conocidos por los expertos en la materia.

Tabla 5: Espumas Preparadas a partir de Poliols Poliméricos

Ejemplos de Espuma	Espuma 1 (Control)	Espuma 2	Espuma 3	Espuma 4	Espuma 5
Formulación de Espuma:	pbw	pbw	pbw	pbw	pbw
Poliol de poliéster A	49,21				
Poliol base B		50,15			
PMPO 5				49,21	
PMPO 4					49,21
PMPO 3			49,21		
Poliol B	16,40	16,40	16,40	16,40	16,40
Fyrol PCF	13,80	13,80	13,81	13,81	13,81
Saytex RB-79	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41
Tegostab B-8465	2,27	2,27	2,27	2,27	2,27
Catalizador A	1,73	1,40	1,73	1,73	1,73
Catalizador B	0,84	0,70	0,84	0,84	0,84
Catalizador C	0,20	0,18	0,20	0,20	0,20
Agua	0,29	0,29	0,30	0,30	0,30
Agente de Soplado A	11,85	11,40	11,83	11,83	11,83
Poliol, total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Iso, total (Isocianato A)	157,2	146,7	166,2	166,3	155,6
Índice de isocianato	281	280	282	405	381
Reactividad de mezcla a mano @25 °C (I/R):					
Tiempo de formación de crema (s)	13	10	30	10	9
Tiempo de formación de gel (s)	32	31	74	34	30
Tiempo de crecimiento (s)	64	58	116	71	75
Tiempo libre de adherencia (s)	65	58	126	81	81
Densidad de aumento libre (pcf)	2,74	2,98	2,89	2,45	2,46

- 5 Las características generales de reactividad de las formulaciones de espuma como vienen indicadas por los tiempos de formación de crema y tiempos de formación de gel muestran que la espuma preparada a partir de PMPO 3 reacciona de forma considerablemente más lenta. Esto no resulta sorprendente ya que este poliols polimérico no contiene casi una concentración tan elevada de grupos terminales hidroxilo primarios ya que se preparó con Poliols base A. Las densidades más bajas fueron para las espumas 4 y 5, que se prepararon a un índice de isocianato elevado.

10 Las espumas de mezcla manual preparadas a partir de PMPO de los ejemplos fueron generalmente semi-rígidas y quebradizas y tienen características generales de espumas que absorben energía.

15 Se re-prepararon las espumas usando las mismas formulaciones que se han mostrado anteriormente en el laboratorio pero en cantidad más grande con el fin de preparar partes para cajas de combustión. Se sometió a ensayo el comportamiento de combustión de las espumas resultantes en el ensayo de combustión a escala de laboratorio "ensayo de mini-túnel Mobay".

La Tabla 6 presenta los resultados de este ensayo.

Tabla 6:

Ejemplo de Espuma	Espuma 1	Espuma 3	Espuma 4	Espuma 5
Ensayo de Mini-Túnel Mobay, Valor de Humo	283	486	384	314
Ensayo de Mini-Túnel Mobay, Valor de Dispersión de Llama	28	37	38	36

Ensayo de Mini-Túnel Mobay:

5 El rendimiento en este ensayo de túnel a pequeña escala se correlaciona de forma aproximada con los resultados obtenidos en el Túnel de Steiner usado para llevar a cabo el ensayo ASTM D-84. Se cortaron muestras de espuma nuclear con un espesor de 6 7/8" (17,46 cm) x 48" (121,92 cm) y 2" (5,08 cm) de espesor. Se colocó una muestra en el túnel y se sometió a ignición mediante el quemador que se colocó de manera que la punta de la llama estuviera a una distancia de 14" (35,56 cm) desde el extremo inicial del túnel. Se registró el avance de la llama a partir de la espuma en combustión a lo largo del túnel en intervalos de tiempo por parte de un operador que miraba a través de ventanas instaladas en el "suelo" del túnel. Realmente, el operador controla la llama mirando el reflejo en un espejo con ángulo, ubicado por debajo del aparato de túnel elevado. Un sensor óptico del sistema de ventilación de túnel recoge datos que se usaron para calcular el índice de humo. Se calculó la Constante de Dispersión de Llama de una muestra de 48 pulgadas (121,92 cm) (FSC₄₈) usando la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Distancia Media} - 14}{\text{FSC}_{48}} = \frac{29,9-14}{22}$$

15 Basándose en comparaciones históricas de los resultados obtenidos para las muestras sometidas a ensayo tanto en el Túnel de Steiner como en el Mini Túnel de Bayer, un FSC₄₈ de 25 o menos y un índice de humo de 250 o menos corresponde a una dispersión E-84 de 25 o menos con un índice de humo de 450 o menos. No obstante, es importante apreciar que cualquier resultado del ensayo describe la respuesta de los materiales al calor y la llama en condiciones controladas de laboratorio y estos no deberían usarse para valorar o regular los riesgos de incendio asociados a ellos bajo condiciones de fuego reales.

20 Aunque se ha descrito la invención con detalle anteriormente con fines de ilustración, debe entenderse que dicho detalle es únicamente para esa finalidad y que se pueden realizar variaciones en el mismo por parte de los expertos en la materia sin que ello suponga apartarse del espíritu y alcance de la invención, excepto los que pueden quedar limitados por las reivindicaciones. operador que miraba a través de ventanas instaladas en el "suelo" del túnel. Realmente, el operador controla la llama mirando el reflejo en un espejo con ángulo, ubicado por debajo del aparato de túnel elevado. Un sensor óptico del sistema de ventilación de túnel recoge datos que se usaron para calcular el índice de humo. Se calculó la Constante de Dispersión de Llama de una muestra de 48 pulgadas (121,92 cm) (FSC₄₈) usando la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Distancia Media} - 14}{\text{FSC}_{48}} = \frac{29,9-14}{22}$$

30 Basándose en comparaciones históricas de los resultados obtenidos para las muestras sometidas a ensayo tanto en el Túnel de Steiner como en el Mini Túnel de Bayer, un FSC₄₈ de 25 o menos y un índice de humo de 250 o menos corresponde a una dispersión E-84 de 25 o menos con un índice de humo de 450 o menos. No obstante, es importante apreciar que cualquier resultado del ensayo describe la respuesta de los materiales al calor y la llama en condiciones controladas de laboratorio y estos no deberían usarse para valorar o regular los riesgos de incendio asociados a ellos bajo condiciones de fuego reales.

REIVINDICACIONES

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

5 (a) un componente de poliol base líquido transparente que comprende un poliol base de aceite natural que tiene una funcionalidad media de hidroxilo de 1,7 a 5,0, un peso molecular promedio en número de 350 a 725 y un número de OH de 190 a 500, y que comprende el producto de transesterificación/alcoxilación de

(i) al menos un iniciador que comprende al menos un átomo de hidrógeno activo-Zerewitinoff,
(ii) un componente de aceite natural o una mezcla de componentes de aceite natural;

10 y
(iii) al menos un óxido de alquileo,

en presencia de:

(iv) al menos un catalizador alcalino;

en el que dicho óxido de alquileo se hace reaccionar por completo;

15 (b) al menos un monómero etilénicamente insaturado;
y opcionalmente
(c) un estabilizante preformado;

en presencia de:

(d) un iniciador de polimerización por radicales libres;

20 y, opcionalmente,
(e) un agente de transferencia de cadena.

2. El poliol polimérico estable de baja viscosidad de la reivindicación 1, en el que (a) (iv) dicho catalizador alcalino comprende uno o más de los compuestos hidróxido potásico, hidróxido sódico, metóxido sódico, metóxido potásico, estearato sódico, óxido de calcio y N-metil imidazol.

25 3. El poliol polimérico estable de baja viscosidad de la reivindicación 1, en el que (a) (iii) dicho catalizador alcalino comprende hidróxido potásico en un medio de iniciación de glicerina de vacío.

4. El poliol polimérico estable de baja viscosidad de la reivindicación 1, en el que (a) dicho poliol base líquido transparente tiene una funcionalidad media de hidroxilo de 2,4 a 4,4, un peso molecular promedio en número de 400 a 600, y un número de OH de 300 a 400.

30 5. El poliol polimérico estable de baja viscosidad de la reivindicación 1, en el que (a) (i) dicho iniciador que comprende al menos un átomo de hidrógeno activo-Zerewitinoff se selecciona del grupo que consiste en un compuesto que contiene grupos hidroxilo, un compuesto que contiene grupos amina, mezclas de los mismos y alcoxilatos de los mismos.

6. El poliol polimérico estable de baja viscosidad de la reivindicación 1, en el que (a) (ii) dicho componente de aceite natural comprende aceite de semilla de soja.

35 7. El poliol polimérico estable de baja viscosidad de la reivindicación 1, en el que (b) dicho monómero etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en estireno, acrilonitrilo y mezclas de los mismos.

8. El poliol polimérico estable de baja viscosidad de la reivindicación 1, en el que (d) dicho iniciador de polimerización por radicales libres se selecciona del grupo que consiste en peróxidos, compuestos azo y mezclas de los mismos.

40 9. Un procedimiento para preparar un poliol polimérico estable de baja viscosidad, que comprende:

(1) polimerizar mediante radicales libres:

(a) un componente de poliol base líquido transparente que comprende un poliol base de aceite natural que tiene una funcionalidad de 1,7 a 5,0, un peso molecular de 350 a 725 y un número de OH de 190 a 500, y que comprende el producto de transesterificación/alcoxilación de

45 (i) al menos un iniciador que comprende al menos un átomo de hidrógeno activo Zerewitinoff,
(ii) un componente de aceite natural o una mezcla de componentes de aceite natural,

y
(iii) al menos un óxido de alquileo,
en presencia de

50 (iv) al menos un catalizador básico;

en el que dicho óxido de alquileo se hace reaccionar por completo;
(b) al menos un monómero etilénicamente insaturado;
y opcionalmente
(c) un estabilizante pre-conformado;

5 en presencia de:

(d) un iniciador de polimerización por radicales libres;
y, opcionalmente,
(e) un agente de transferencia de cadena.

10 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que (a) (iv) dicho catalizador alcalino comprende uno o más de los compuestos hidróxido potásico, hidróxido sódico, metóxido sódico, metóxido potásico, estearato sódico, óxido de calcio y N-metil imidazol.

11. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que (a) (iv) dicho catalizador alcalino comprende hidróxido potásico en un medio de iniciación de glicerina de vacío.

15 12. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que (a) dicho poliol base líquido transparente tiene una funcionalidad media de hidroxilo de 2,4 a 4,4, un peso molecular promedio en número de 400 a 600, y un número de OH de 300 a 400.

13. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que (a) (i) dicho iniciador que comprende al menos un átomo de hidrógeno activo-Zerewitinoff se selecciona del grupo que consiste en un compuesto que contiene grupos hidroxilo, un compuesto que contiene grupos amina, mezclas de los mismos y alcoxiatos de los mismos.

20 14. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que (a) (ii) dicho componente de aceite natural comprende aceite de semilla de soja.

15. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que (b) dicho monómero etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en estireno, acrilonitrilo y mezclas de los mismos.