

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 724**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2016 PCT/US2016/050546**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.03.2017 WO17053064**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2016 E 16771033 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3353223**

54 Título: **Copolímero de polioli con aditivo funcional en fase dispersa**

30 Prioridad:

25.09.2015 IN 5129CH2015

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

30.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VAN DER WAL, HANNO R.;
COOKSON, PAUL;
CASATI, FRANCOIS M.;
DE SMET, ANTOON;
CLAESSENS, SVEN;
TATAKE, PRASHANT;
NOORDOVER, BART;
ANTHONY, BRIAN y
VAN DUN, JOZEF J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 784 724 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

Copolímero de poliol con aditivo funcional en fase dispersa

Campo

5 Las realizaciones se refieren a copolímeros de polioles con un aditivo funcional en la fase dispersa, métodos para preparar dichos copolímeros de polioles y productos de poliuretano preparados usando dichos copolímeros de polioles.

Introducción

10 Los copolímeros de polioles (a veces denominados polímeros de polioles) se conocen en la técnica, p. ej., como los que tienen una fase de poliol continua compuesta por uno o más compuestos que tienen múltiples grupos hidroxilo y tienen partículas de otro polímero dispersas en la fase de poliol continua que forman una fase discontinua. Los copolímeros de polioles pueden fabricarse formando el polímero disperso directamente dentro de la fase de poliol continua. Una ventaja de este método es que las partículas se pueden preparar directamente con el tamaño de partículas deseado. Otro método potencial es polimerizar el polímero de la fase discontinua por separado y luego dispersar el polímero en el(los) poliol(es). Se cree que este enfoque podría ofrecer ventajas económicas, porque el polímero de la fase discontinua se podría hacer en un procedimiento de polimerización en masa económico. El problema práctico es que puede ser muy difícil dispersar las partículas de polímero en el poliol con el tamaño de partículas deseado y con una distribución de peso molecular algo uniforme. La patente de EE.UU. N° 6 613 827, describe un método para dispersar un polímero previamente formado fundiendo el polímero y luego mezclando el polímero fundido con el poliol con cizalladura. La acción de la cizalladura puede romper el polímero fundido en pequeñas gotas, que se dispersan en la fase de poliol. Al enfriar, se puede formar una dispersión de partículas de polímero.

15 Las dispersiones que usan poliestireno como el polímero disperso en una fase de poliol continua son de interés, p. ej., porque el poliestireno puede funcionar bien como un material en fase dispersa en aplicaciones basadas en poliuretano. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 8 822 581 describe un método para fabricar un copolímero de poliol, que incluye mezclar un polímero de poliestireno termoplástico fundido con un poliol líquido en presencia de un estabilizante en condiciones suficientes para dispersar el polímero de poliestireno en forma de gotitas dentro de una fase continua del poliol líquido y (b) enfriar el polímero de poliol para solidificar el polímero de poliestireno. Se buscan mejoras de estas dispersiones que incluyen poliestireno como el polímero disperso en una fase de poliol, p. ej., con respecto al aspecto amarillento (p. ej., debido a la exposición a la luz ultravioleta) y/o características de comportamiento frente al fuego.

Compendio

20 Las realizaciones pueden realizarse proporcionando un método para preparar un copolímero de poliol que incluye (a) formar una composición polimérica termoplástica precombinada mezclando de 10% en peso a 90% en peso de un componente de aditivo funcional sólido con de 10% en peso a 90% en peso de un componente de poliestireno, (b) fundir la composición polimérica termoplástica precombinada para formar una composición polimérica termoplástica fundida, (c) combinar la composición polimérica termoplástica fundida con un componente de poliol vehículo en presencia de un componente estabilizante para formar una premezcla que incluye la composición polimérica termoplástica precombinada dispersada dentro de una fase continua del componente poliol vehículo, y (d) enfriar la premezcla para formar el copolímero poliol.

Breve descripción de los dibujos

25 La FIG. 1 ilustra una representación esquemática de ejemplo de la extrusora de doble tornillo utilizada para preparar un copolímero de poliol.

La FIG. 2 ilustra un perfil de distribución del tamaño de partículas del ejemplo de trabajo 1A.

La FIG. 3 ilustra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) del ejemplo de trabajo 1A.

La FIG. 4 ilustra un perfil de distribución del tamaño de partículas del ejemplo de trabajo 1B.

La FIG. 5 ilustra un perfil de distribución del tamaño de partículas del ejemplo de trabajo 2A.

30 La FIG. 6 ilustra un perfil de distribución del tamaño de partículas del ejemplo de trabajo 2B.

La FIG. 7 ilustra un perfil de distribución del tamaño de partículas del ejemplo de trabajo 3.

La FIG. 8 ilustra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) del ejemplo de trabajo 3.

La FIG. 9 ilustra un perfil de distribución del tamaño de partículas del ejemplo de trabajo 4.

La FIG. 10 ilustra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) del ejemplo de trabajo 4.

35 Las FIGS. 11A y 11B ilustran muestras de espuma correspondientes al ejemplo de trabajo 5, ejemplo comparativo A

y ejemplo comparativo B.

Descripción detallada

Las realizaciones se referían a copolímeros de polioles preparados usando procesamiento de dispersión mecánica no acuosa. La formación de los copolímeros de polioles usa el procesamiento de dispersión mecánica (p. ej., un procedimiento de dispersión mecánica no acuosa), en el que se usa una fase líquida (tal como un medio no acuoso) y una fase sólida para formar el copolímero de polioliol. La fase líquida puede incluir polioles y puede excluir sustancialmente agua adicional añadida. Por ejemplo, la fase líquida puede consistir esencialmente en el componente de polioliol vehículo y el componente estabilizante, y puede excluir cualquier agua añadida por separado. El componente de polioliol vehículo puede incluir uno o más polioles de poliéter vehículos y/o uno o más polioles de poliéster vehículos. Para la fase de sólidos de los copolímeros de polioles resultantes, en una primera etapa se precombinan varias combinaciones de sólidos (p. ej., usando una primera extrusora) en una composición polimérica termoplástica (p. ej., en forma de pellets granulados o una pasta). En realizaciones, los sólidos incluyen al menos un componente polimérico (tal como un componente de poliestireno) y un componente de aditivo funcional. Luego, en una segunda etapa, se dispersa al menos una composición polimérica termoplástica precombinada en la fase líquida usando el procedimiento de dispersión mecánica (p. ej., que puede incluir el uso de una segunda extrusora diferente de la primera extrusora).

El procedimiento de dispersión mecánica puede implicar la combinación (p. ej., usando una extrusora) de la composición polimérica termoplástica precombinada con uno o más líquidos (p. ej., un componente de polioliol vehículo y opcionalmente un componente estabilizante) para formar un copolímero de polioliol que tiene una fase de polioliol continua y una fase de polímero dispersa. La fase de polímero dispersa del copolímero de polioliol incluye al menos el componente polimérico (p. ej., un componente de poliestireno) y el componente de aditivo funcional en una forma precombinada, y puede incluir opcionalmente al menos una porción del componente estabilizante. De acuerdo con las realizaciones, se pueden introducir niveles altos de aditivos en la dispersión del copolímero de polioliol a través de la composición polimérica termoplástica precombinada, mientras se mantiene la estabilidad de la dispersión, y opcionalmente mientras se logra un tamaño de partículas medio apropiado de menos de 10 micrómetros y/o una viscosidad deseada. Puede no ser necesario arriesgarse a comprometer la estabilidad (p. ej., la vida en anaquel) de la dispersión/polioliol copolímero y/o arriesgarse a aumentar el desgaste del equipo de procesamiento (tales como mezcladores y bombas) añadiendo cargas adicionales a la dispersión del polioliol copolímero. En particular, como entendería un experto en la técnica, mezclar aditivos sólidos adicionales en la fase líquida de un copolímero de polioliol, aumenta el riesgo con el tiempo de inestabilidad y/o desgaste en el equipo de procesamiento. Como tal, de acuerdo con las realizaciones, pueden excluirse las etapas de añadir aditivos sólidos adicionales durante el procedimiento de dispersión mecánica y/o añadir dichos aditivos después de que se forma la dispersión/copolímero de polioliol resultante.

El componente polimérico puede incluir uno o más polímeros. Por ejemplo, el componente polimérico puede ser el componente de poliestireno que incluye uno o más polímeros de poliestireno diferentes. Cada polímero de poliestireno deriva del estireno como monómero y puede incluir opcionalmente al menos un comonómero. En realizaciones de ejemplo, cada polímero de poliestireno incluye al menos 25% en peso de unidades derivadas de monómeros de estireno. El componente de polioliol vehículo incluye uno o más polioles (tales como polioles de poliéter) para así introducir múltiples grupos hidroxilo en una fase líquida. El componente estabilizante incluye uno o más estabilizantes (p. ej., uno o más estabilizantes basados en copolímeros injertados). Los estabilizantes de ejemplo se describen en la patente de EE.UU. N° 8 822 581. El componente de aditivo funcional incluye uno o más aditivos funcionales diferentes. El aditivo funcional puede ser un compuesto sólido, tal como al menos uno seleccionado del grupo de un óxido metálico, un retardante de llama, una resina epoxídica, una resina de poliéster y una carga de alta densidad.

Los ejemplos de procedimientos de dispersión mecánica para la preparación del copolímero de polioliol incluyen: (a) introducir una o más composiciones poliméricas termoplásticas precombinadas sólidas en una extrusora (tal como una extrusora de doble tornillo), (b) fundir la una o más composiciones poliméricas termoplásticas precombinadas para formar una composición polimérica termoplástica fundida, (c) mezclar la composición polimérica termoplástica fundida con el componente de polioliol vehículo en presencia del componente estabilizante en condiciones suficientes para dispersar la una o más composiciones poliméricas termoplásticas precombinadas (que incluyen los polímeros de poliestireno) en forma de gotas dentro de una fase continua del componente de polioliol vehículo, y (d) enfriar las gotas para solidificar al menos parcialmente la composición polimérica termoplástica fundida (que incluye los polímeros de poliestireno) para formar el copolímero de polioliol. La presencia del estabilizante puede mejorar la capacidad del poliestireno y/o aditivo funcional para formar gotitas y/o mejorar la estabilidad del poliestireno y/o las gotas de aditivo funcional en el copolímero de polioliol resultante. Las gotas, una vez enfriadas para formar partículas, pueden permanecer dispersas en el componente de polioliol vehículo y pueden ser resistentes a la sedimentación.

De acuerdo con realizaciones de ejemplo, el copolímero de polioliol resultante puede tener un contenido total de sólidos de 10% en peso a 80% en peso (p. ej., de 10% en peso a 60% en peso, de 10% en peso a 50% en peso, de 10% en peso a 40% en peso, de 10% en peso a 35% en peso, etc.). La composición polimérica termoplástica precombinada representa de 10% en peso a 100% en peso (p. ej., de 20% en peso a 100% en peso, de 20% en peso a 99% en peso, de 40% en peso a 100% en peso, de 40% en peso a 99% en peso, de 60% en peso a 100% en peso, de 60% en peso a 99% en peso, de 80% en peso a 100% en peso, de 80% en peso a 99% en peso, de 85% en peso a 99% en peso, de 90% en peso a 99% en peso, etc.) del peso total de los sólidos en el copolímero de polioliol resultante. Opcionalmente, una parte del componente estabilizante puede representar de 1% en peso a 20% en peso (p. ej., de 1% en peso a

15% en peso, de 1% en peso a 10% en peso, de 2% en peso a 10% en peso, de 2% en peso a 7 % en peso, etc.) del peso total de los sólidos en el copolímero de polioli resultante.

La composición polimérica termoplástica precombinada puede representar de 5% en peso a 80% en peso (p. ej., de 10% en peso a 70% en peso, de 10% en peso a 60% en peso, de 15% en peso a 50% en peso, de 15% en peso a 45% en peso, de 20% en peso a 40% en peso, etc.) del peso total del copolímero de polioli resultante. El componente estabilizante puede representar de 5% en peso a 60% en peso (p. ej., de 10% en peso a 60% en peso, de 10% en peso a 50% en peso, de 15% en peso a 45% en peso, de 15% en peso a 40% en peso, de 20% en peso a 40% en peso, etc.) del peso total del copolímero de polioli resultante. El componente de polioli vehículo puede representar de 15% en peso a 90% en peso (p. ej., de 20% en peso a 80% en peso, de 20% en peso a 70% en peso, de 30% en peso a 70% en peso, de 30% en peso a 60% en peso, etc.) del peso total del copolímero de polioli resultante. El copolímero de polioli puede ser un líquido de baja viscosidad (p. ej., mayor de 1000 mPA*s) o una pasta. En realizaciones de ejemplo, la composición polimérica termoplástica precombinada puede representar de 19% en peso a 31% en peso de una alimentación de polímero total para formar el copolímero de polioli global resultante. El estabilizante puede representar de 24% en peso a 36% en peso de una alimentación de estabilizante total para formar el copolímero de polioli global resultante. El polioli vehículo puede representar de 29% en peso a 56% en peso de una alimentación de polioli vehículo total para formar el copolímero de polioli global resultante.

El copolímero de polioli de acuerdo con realizaciones de ejemplo puede usarse para preparar un producto de poliuretano, producto de poliuretano que se prepara usando un componente isocianato y un componente reactivo con isocianato. Por ejemplo, el copolímero de polioli puede incluirse como el único polioli o como un polioli en una mezcla de dos o más polioles en el componente reactivo con isocianato usado para formar el producto de poliuretano. Ejemplos de productos de poliuretano incluyen espumas de poliuretano, elastómeros de poliuretano, recubrimientos de poliuretano, selladores de poliuretano, adhesivos de poliuretano y materiales compuestos de poliuretano.

Fase polimérica dispersa del copolímero de polioli

De acuerdo con las realizaciones, una composición polimérica termoplástica precombinada puede usarse para formar una fase polimérica dispersa dentro de la fase líquida de un copolímero de polioli. La formación de los copolímeros de polioles puede usar el procesamiento de dispersión mecánica no acuosa, p. ej., la fase líquida puede incluir un medio basado en polioli que se puede distinguir de un medio basado en agua. La fase de polímero dispersa puede no ser fácilmente dispersable en la fase líquida, de modo que se puede usar un procedimiento de dispersión mecánica para formar el copolímero de polioli. El procedimiento de dispersión mecánica puede incluir opcionalmente el uso del componente estabilizante para ayudar a dispersar la fase sólida en la fase líquida.

La composición polimérica termoplástica precombinada deriva del componente de aditivo funcional (que incluye uno o más aditivos funcionales) y el componente de poliestireno (que incluye uno o más polímeros basados en poliestireno). La composición polimérica termoplástica precombinada puede prepararse mediante el uso combinado de una extrusora de doble tornillo y un sistema de granulación bajo agua. La fase de polímero dispersa solo puede incluir uno o más componentes precombinados por separado derivados del componente de aditivo funcional y el componente de poliestireno, componentes precombinados por separado que se combinan para formar la composición polimérica termoplástica precombinada.

Por ejemplo, la fase de polímero dispersa puede incluir un primer componente precombinado que se obtiene de un primer componente de aditivo funcional que incluye un primer aditivo funcional y un primer componente de poliestireno. La fase de polímero dispersa incluye además un segundo componente precombinado por separado que se obtiene de un segundo componente de aditivo funcional que incluye un segundo aditivo funcional que es diferente del primer aditivo funcional y un segundo componente de poliestireno que es igual o diferente del primer componente de poliestireno. De manera similar, la fase de polímero dispersa se puede obtener de terceros, cuartos, etc., componentes precombinados por separado (p. ej., cada uno formado usando diferentes aditivos funcionales). Los componentes precombinados por separado se pueden mezclar entre sí (p. ej., mezclar en seco) para formar la composición polimérica termoplástica precombinada, antes de comenzar el procedimiento de dispersión mecánica. Durante el procedimiento de dispersión mecánica, la composición polimérica termoplástica precombinada se puede mezclar en fundido para formar una única composición polimérica termoplástica fundida para usar en la formación del copolímero de polioli.

La composición polimérica termoplástica precombinada puede tener un tamaño de partículas final de 0.5 μm a 40.0 μm (p. ej., de 0.5 μm a 20.0 μm , de 0.5 μm a 10.0 μm , de 1.0 μm a 7.0 μm , etc.). El aditivo funcional puede tener un tamaño de partículas pequeño, p. ej., menor de 15 μm y/o menor de 5 μm . El tamaño de partículas del aditivo funcional puede mejorar las propiedades de espuma resultantes. Las partículas sólidas del copolímero de polioli resultantes que incluyen la composición polimérica termoplástica precombinada pueden variar en tamaño de 1 μm a 20 μm .

La composición polimérica termoplástica precombinada puede incluir de 10% en peso a 90% en peso (p. ej., de 20% en peso a 80% en peso, de 30% en peso a 70% en peso, 40% en peso, 60% en peso, 45% en peso a 55% en peso, etc.) del componente de aditivo funcional y de 10% en peso a 90% en peso (p. ej., de 20% en peso a 80% en peso, de 30% en peso a 70% en peso, 40% en peso, 60% en peso, de 45% en peso a 55% en peso, etc.) del componente de poliestireno, basado en el peso total de la composición polimérica termoplástica precombinada. Como se ha

descrito anteriormente, el componente de aditivo funcional puede incluir uno o más aditivos funcionales que se añaden a través de uno o más componentes precombinados por separado. Las relaciones relativas de los componentes precombinados por separado pueden basarse en la carga total deseada de los diferentes aditivos funcionales. Por ejemplo, la composición polimérica termoplástica precombinada puede incluir de 20% en peso a 80% en peso de un primer componente precombinado que tiene un primer aditivo funcional y de 20% en peso a 80% en peso de un segundo componente precombinado que tiene un segundo aditivo funcional, mientras que el primer aditivo funcional puede ser diferente del segundo aditivo funcional.

El componente de aditivo funcional puede incluir aditivos funcionales sólidos que introducen propiedades adicionales en el copolímero de polioli y/o el producto de poliuretano resultante. Los aditivos funcionales sólidos de ejemplo incluyen óxidos metálicos (tales como óxidos de titanio, óxidos de cinc y óxidos de cesio), pigmentos (p. ej., que no son óxidos metálicos), retardantes de fuego, promotores de adhesión olefinicos, antioxidantes, biocidas, estabilizantes UV (tales como TINUVIN® 328 disponible en Ciba®), sales de guanidina (tales como carbonatos de guanidina), sílice (tales como nanopartículas de sílice huecas), perlas de vidrio huecas, materiales que absorben en el infrarrojo (tales como bórax, carbonato de calcio y alúmina), polvos basados en poliuretano (tales como derivados de espumas de poliuretano rígidas y/o flexibles), resinas de poliolefina (tales como las derivadas de alfa-olefinas C₂ a C₂₀), resinas de poliéster (tales como poliéster alifático termoplástico derivado de recursos renovables), resinas epoxídicas y/o cargas (tales como talco, arcilla e hidrotalcita). Los aditivos funcionales sólidos pueden ser no fundibles (p. ej., tienen un punto de fusión de al menos 200°C) o fundibles (p. ej., tienen un punto de fusión por debajo de 200°C), en las condiciones de precombinación. Por ejemplo, los aditivos funcionales sólidos pueden ser cargas inorgánicas que pueden usarse para mejorar las propiedades del material en relación con el comportamiento frente al fuego, masa específica, contenido de combustible, aislamiento térmico y/o la funcionalidad química.

Por ejemplo, el componente de aditivo funcional sólido puede incluir (p. ej., consiste esencialmente en) un aditivo funcional sólido no fundible que tiene un punto de fusión de al menos 200°C (p. ej., hasta 1200°C), seleccionándose el aditivo funcional sólido no fundible del grupo de un óxido de metal, un retardador de llama y una carga de alta densidad. Por ejemplo, el componente de aditivo funcional sólido puede incluir (p. ej., consiste esencialmente en) un aditivo funcional sólido fundible que tiene un punto de fusión por debajo de 200°C, seleccionándose el aditivo funcional sólido fundible del grupo de una resina epoxídica y una resina de poliéster.

En realizaciones de ejemplo, al menos un componente precombinado incluye un óxido metálico, tal como incluye dióxido de titanio como el aditivo funcional. El óxido metálico se puede usar como pigmento denominándose así óxido metálico pigmento. El óxido metálico puede primero mezclarse previamente con otro aditivo funcional opcional antes de combinación con el componente de poliestireno. Una carga total del óxido metálico (tal como dióxido de titanio) en la composición polimérica termoplástica precombinada puede ser de 20% en peso a 70% en peso (p. ej., de 25% en peso a 65% en peso, de 25% en peso a 55% en peso, etc.). Una carga total del óxido metálico en el copolímero de polioli resultante puede ser de 5% en peso a 30% en peso (p. ej., de 5% en peso a 25% en peso, de 5% en peso a 20% en peso, de 6% en peso a 20% en peso, de 10 % en peso a 20% en peso, etc.). Por carga total se entiende que el aditivo funcional está presente en la cantidad indicada basada en el peso total de la composición polimérica termoplástica precombinada.

En realizaciones de ejemplo, al menos un componente precombinado incluye un retardante de llama tal como un retardante de llama basado en halógeno y un retardante de llama sin halógeno (conocidos como retardantes de llama que no incluyen un halógeno). Ejemplos de retardantes de llama son retardantes de llama basados en fósforo, retardantes de llama basados en aluminio y retardantes de llama basados en melamina. Por ejemplo, el retardante de llama puede ser uno conocido en la técnica para usar en productos de espuma de poliuretano. El retardante de llama primero puede mezclarse previamente con otro aditivo funcional opcional antes de combinación con el componente de poliestireno. Una carga total del retardante de llama en la composición polimérica termoplástica precombinada puede ser de 20% en peso a 70% en peso (p. ej., de 20% en peso a 65% en peso, de 20% en peso a 55% en peso, de 20% en peso a 45% en peso, de 20% en peso a 40% en peso, etc.). Una carga total del retardante de llama en el copolímero de polioli resultante puede ser de 5% en peso a 30% en peso (p. ej., de 5% en peso a 25% en peso, de 5% en peso a 20% en peso, de 5% en peso a 15% en peso, de 5% en peso a 10% en peso, etc.)

En realizaciones de ejemplo, al menos un componente precombinado incluye una carga de alta densidad tal como arcilla y/o hidrotalcita. Por ejemplo, la carga de alta densidad puede tener una densidad mayor de 1.2 g/cm³ y opcionalmente hasta 5.0 g/cm³. La carga de alta densidad puede ser un material natural, tal como derivado de minerales inorgánicos naturales. La carga de alta densidad puede primero mezclarse previamente con otro aditivo funcional opcional antes de combinación con el componente de poliestireno. La carga de alta densidad puede primero mezclarse previamente con otro aditivo funcional opcional antes de combinación con el componente de poliestireno. Una carga total de la carga de alta densidad (tal como arcilla y/o hidrotalcita) en la composición polimérica termoplástica precombinada puede ser de 20% en peso a 70% en peso (p. ej., de 25% en peso a 65% en peso, de 25% en peso a 55% en peso, etc.). Una carga total de la carga de alta densidad en el polioli copolímero resultante puede ser de 5% en peso a 30% en peso (p. ej., de 5% en peso a 25% en peso, de 5% en peso a 20% en peso, de 6% en peso a 20% en peso, de 10% en peso a 20% en peso, etc.)

En realizaciones de ejemplo, al menos un componente precombinado incluye una resina epoxídica sólida tal como una resina epoxídica aromática, cíclica o alifática sólida. La resina epoxídica sólida puede tener una temperatura de

reblandecimiento de 60°C a 195°C (p. ej., de 80°C a 195°C, de 100°C a 195°C, de 120°C a 195°C, etc.), según la norma ASTM D-3104. La resina epoxídica puede tener un peso equivalente de epóxido que es de 500 a 5000 g/equivalencia (p. ej., de 1000 a 4000 g/eq, de 1500 a 3700 g/eq, etc.). La resina epoxídica sólida puede primero mezclarse previamente con otro aditivo funcional opcional antes de combinación con el componente de poliestireno.

Una carga total de la resina epoxídica sólida (tal como una resina epoxídica aromática de alto peso equivalente) en la composición polimérica termoplástica precombinada puede ser de 20% en peso a 70% en peso (p. ej., de 25% en peso a 65% en peso, de 25% en peso a 55% en peso, de 30% en peso a 50% en peso, de 35% en peso a 45% en peso, etc.). Una carga total de la resina epoxídica sólida en el copolímero de polioliol resultante puede ser de 5% en peso a 30% en peso (p. ej., de 5% en peso a 25% en peso, de 5% en peso a 20% en peso, de 5% en peso a 15% en peso, de 5% en peso a 10% en peso, etc.)

En realizaciones de ejemplo, al menos un componente precombinado incluye una resina de poliéster sólida tal como una resina de poliéster aromática, cíclica o alifática sólida. La resina de poliéster se puede obtener a partir de recursos renovables, p. ej., a partir de ácido láctico. La resina de poliéster sólida puede tener una temperatura de fusión cristalina de 60°C a 195°C (p. ej., de 80°C a 195°C, de 100°C a 195°C, de 120°C a 195°C, de 140°C a 195°C, etc.), según la norma ASTM D-3418. La resina sólida de poliéster puede primero mezclarse previamente con otro aditivo funcional opcional antes de combinación con el componente de poliestireno. Una carga total de la resina de poliéster sólida (tal como una resina de poli(ácido láctico)) en la composición polimérica termoplástica precombinada puede ser de 20% en peso a 70% en peso (p. ej., de 25% en peso a 65% en peso, de 25% en peso a 55% en peso, de 30% en peso a 50% en peso, de 30% en peso a 40% en peso, etc.). Una carga total de la resina de poliéster sólida en el copolímero de polioliol resultante puede ser de 5% en peso a 30% en peso (p. ej., de 5% en peso a 25% en peso, de 5% en peso a 20% en peso, de 5% en peso a 15% en peso, de 5% en peso a 10% en peso, de 7% en peso a 12% en peso, etc.)

Cuando el aditivo funcional tiene un punto de fusión alto (tal como mayor que 200°C), un tamaño de partículas deseado para el aditivo funcional puede ser menor que un tamaño de partículas deseado en el copolímero de polioliol resultante. Por ejemplo, el tamaño de partículas del óxido de titanio puede ser menor que el tamaño de partículas deseado (p. ej., tamaño de partículas medio menor de 1 µm). Si el aditivo funcional tiene un punto de fusión relativamente más bajo (tal como un punto de fusión por debajo de la temperatura de funcionamiento de la extrusora utilizada para la precombinación), el tamaño de partículas puede variar de menor que o mayor que el tamaño de partículas deseado en el copolímero de polioliol resultante. Se observa que algunos aditivos pueden reducirse en el tamaño de partículas durante la combinación, p. ej., debido a la cizalladura.

Convencionalmente, se han introducido cargas sólidas dispersando las cargas sólidas en dispersiones de polímeros preformadas mediante mezcla con alta cizalladura. Las desventajas de dichos métodos incluyen pobre estabilidad de la dispersión (es decir, vidas en anaquel cortas), desgaste de las bombas, tamaño de partículas notablemente alto y/o propiedades reológicas desfavorables del copolímero de polioliol resultante. Las realizaciones están dirigidas a mejorar el procedimiento de fabricación y/o las propiedades del copolímero de polioliol resultante. En particular, como se describe en el presente documento, las cargas sólidas pueden precombinarse con el componente de poliestireno, antes de llevar a cabo el procesamiento de dispersión mecánica.

El componente de poliestireno incluye uno o más polímeros de poliestireno que son cada uno individualmente un homopolímero o un copolímero basado en estireno (el término copolímero se usa indistintamente con interpolímeros con referencia a los polímeros). En realizaciones de ejemplo, cada polímero de poliestireno incluye al menos 25% en peso (p. ej., al menos 35% en peso, al menos 45% en peso, al menos 50% en peso, de 50% en peso a 100% en peso, de 60% en peso a 100% en peso, de 70% en peso a 100% en peso, de 80% en peso a 100% en peso, de 90% en peso a 100% en peso, de 95% en peso a 100% en peso, de 98% en peso a 100% en peso 100% en peso, etc.) de unidades derivadas de monómeros de estireno. Como entendería un experto en la técnica, el al menos un comonómero puede ser cualquier unidad monomérica que se pueda combinar con estireno para formar un polímero. El comonómero puede ser copolimerizable con estireno en bloques o de forma aleatoria, puede no ser muy polar o hidrófilo, y/o puede no ser reactivo con un grupo de alcohol, amina primaria o secundaria, o isocianato (en las condiciones en las cuales el copolímero de polioliol resultante se produce, o en las condiciones de una reacción del copolímero de polioliol con un isocianato para formar un polímero de poliuretano y/o poliurea). Los comonómeros de ejemplo incluyen alfa-olefinas C₂ a C₂₀, acrilonitrilo, butadieno, metacrilato de metilo, acrilato de butilo y divinilbenceno.

El uno o más polímeros de poliestireno pueden ser termoplásticos. El uno o más polímeros de poliestireno pueden tener una temperatura de fusión o reblandecimiento de al menos 80°C (p. ej., al menos 110°C y/o al menos 130°C). La temperatura de fusión o reblandecimiento puede ser inferior a 300°C. Los polímeros de poliestireno pueden tener un peso molecular medio en número de 5 000 g/mol a 1 000 000 g/mol (p. ej., de 50 000 g/mol a 500 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 200 000 g/mol, de 100 000 g/mol a 150 000 g/mol, etc.). El uno o más polímeros de poliestireno pueden tener un índice de fluidez de 1 a 1000 dg/min (p. ej., de 1 a 500 dg/min, de 1 a 300 dg/min, de 1 a 100 dg/min, de 1 a 50 dg/min, de 20 a 50 dg/min, de 25 a 50 dg/min, etc.) según la norma ASTM D-1238 a 200°C bajo una carga aplicada de 5 kg.

Polioliol vehículo del copolímero de polioliol

La fase líquida del copolímero de polioliol puede incluir polioles y puede excluir sustancialmente agua añadida adicional (el agua puede introducirse a través de los polioles y puede estar presente en la fase líquida, p. ej., en una cantidad

de menos de 5% en peso basado en el peso total de la fase líquida). Por ejemplo, la fase líquida puede consistir esencialmente en el componente de poliol vehículo y el componente estabilizante, y puede excluir cualquier agua añadida por separado. El componente de poliol vehículo puede incluir uno o más polioles de poliéter vehículos y/o uno o más polioles de poliéster vehículos. Opcionalmente, el poliol vehículo puede incluir menos de 30% en peso de al menos un poliol que tiene una fase dispersa, tal como un poliol de estireno-acrilonitrilo (SAN), un poliol de dispersión de poliHarnstoff (PHD) y un poliol de poliadición de poliisocianato (PIPA).

Por ejemplo, el componente de poliol vehículo incluye uno o más polioles de poliéter vehículos que son polímeros de óxido de propileno, óxido de etileno y/u óxido de butileno. El componente de poliol vehículo puede incluir uno o más polioles de poliéter que tienen una funcionalidad hidroxilo nominal de 2 a 8. El uno o más polioles vehículos pueden tener un peso molecular medio en número de 100 g/mol a 6000 g/mol (p. ej., de 500 g/mol a 6000 g/mol, de 1000 g/mol a 5500 g/mol, de 2000 g/mol a 5500 g/mol, de 3000 g/mol a 5500 g/mol, de 3500 g/mol a 5000 g/mol, 4200 g/mol a 5200 g/mol, etc.). El poliol vehículo puede ser un poliol vehículo de polioxipropileno o un poliol vehículo de polioxipropileno-polioxietileno que tiene un contenido de óxido de etileno bajo (p. ej., un contenido de EO mayor de 1% en peso y menor de 20% en peso, basado en el peso total del poliol vehículo de polioxipropileno-polioxietileno). Los polioles vehículo adecuados están disponibles bajo los nombres comerciales VORANOL™ y VORAPEL™, disponibles en The Dow Chemical Company.

Los polioles de poliéter vehículos pueden prepararse polimerizando el óxido de propileno, óxido de etileno y/u óxido de butileno en presencia de un compuesto iniciador o mezcla de compuestos iniciadores. Como entendería un experto en la técnica, el poliol de poliéter vehículo puede prepararse usando catalizadores basados en KOH o DMC. El iniciador puede incluir al menos dos átomos de hidrógeno oxialquilables. Los grupos hidroxilo, grupos amina primaria, grupos amina secundaria y grupos tiol son ejemplos de grupos que contienen átomos de hidrógeno oxialquilables. Los iniciadores de ejemplo son glicerina, agua, etilenglicol, propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, ciclohexanodimetanol, metilamina, etilamina glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, eritritol, sacarosa, sorbitol, manitol, dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, etilendiamina, toluenodiamina y propanodiamina. Se pueden usar mezclas de dos o más de los iniciadores anteriores.

Componente estabilizante

El componente estabilizante puede incluir uno o más estabilizantes que son un copolímero de (1) de 10% en peso a 70% en peso de un poliol ramificado que tiene un peso molecular medio en número de 4000 a 20 000 g/mol, de 0.2 a aproximadamente 1.0 grupos etilénicamente insaturados polimerizables por molécula, y una funcionalidad hidroxilo nominal de 3 a 8; y (2) de 30% en peso a 90% en peso de estireno o una mezcla de estireno y uno o más de otros monómeros de bajo peso molecular (tal como monómeros de alfa-olefina C₂ a C₂₀). Cada estabilizante puede incluir de 20% en peso a 80% en peso del copolímero y de 80% en peso a 20% en peso de uno o más vehículos. Por ejemplo, el estabilizante puede ser un copolímero de 10 a 40% en peso de (1) y de 60 a 90% en peso de (2). El estabilizante puede ser un copolímero de 15 a 35% en peso de (1) y de 65 a 85% en peso de (2). Los monómeros de "bajo peso molecular" tienen un peso molecular medio en número de no más de 500 (p. ej., no más de 150).

El estabilizante puede ser un componente preformado que se usa en el procedimiento de dispersión mecánica para formar el copolímero de poliol, o el estabilizante se puede añadir como partes separadas durante el procedimiento de dispersión mecánica. El componente estabilizante puede incluir estabilizantes donde el poliol ramificado descrito anteriormente se disuelve en un poliol vehículo para formar los copolímeros de polioles. Dicho de otra manera, el poliol ramificado del estabilizante también puede corresponder al poliol vehículo utilizado para hacer el copolímero de poliol.

Un estabilizante de ejemplo es el producto de reacción de una mezcla que contiene a) de 5% en peso a 15% en peso del poliol ramificado etilénicamente insaturado; b) de 15% en peso a 35% en peso de estireno o una mezcla de estireno y uno o más de otros monómeros que tienen un peso molecular medio en número de 150 o menos; c) de 20% en peso a 80% en peso del poliol ramificado de partida y/o al menos otro poliol; y d) de 0 a 50% en peso de un disolvente no poliol que tiene un peso molecular medio en número de 250 o menos. Por ejemplo, el estabilizante puede ser el producto de reacción de una mezcla que contiene a) de 5% en peso a 12% en peso del poliol ramificado etilénicamente insaturado; b) de 18% en peso a 30% en peso de estireno o una mezcla de estireno y uno o más de otros monómeros que tienen un peso molecular medio en número de 150 o menos; c) de 25% en peso a 77% en peso del poliol ramificado de partida y/o al menos otro poliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 300 a 2000; y d) de 0 a 48% en peso de un disolvente no poliol que tiene un peso molecular de aproximadamente 250 o menos. Por ejemplo, el estabilizante es el producto de reacción de una mezcla que contiene a) de 5 a 10 por ciento en peso del poliol ramificado etilénicamente insaturado; b) de 20 a 30 por ciento en peso de estireno; c) de 40 a 75 por ciento en peso del poliol ramificado de partida; y d) de 0 a 35% en peso de un disolvente no poliol que tiene un peso molecular de aproximadamente 250 o menos. Los estabilizantes de ejemplo se describen en la patente de EE.UU. N° 8.822.581.

Copolímero de poliol

El copolímero de poliol se prepara por un procedimiento de dispersión mecánica que incluye la fusión de la composición polimérica termoplástica precombinada y la dispersión de la composición fundida en el componente de poliol vehículo, en presencia del componente estabilizante. Las condiciones son suficientes para dispersar las composiciones poliméricas termoplásticas precombinadas (y el uno o más componentes precombinados por separado

en las mismas) en forma de gotas dentro de una fase continua del componente de poliol vehículo. La dispersión después se enfría para formar partículas. Ejemplos de aparatos y métodos para preparar el polímero poliol se describen en la patente de EE.UU. Nº 6 613 827 y patente de EE.UU. Nº 8 822 581.

La etapa de combinación del procedimiento de dispersión mecánica puede incluir el uso de una extrusora. Por "extrusora" se entiende un dispositivo que tiene un barril alargado, una salida en o cerca de un extremo del barril, elementos de mezcla dentro del barril alargado y un medio para empujar un material líquido o fundido esencialmente como un flujo de pistón a través de los elementos de mezcla, hacia y fuera de la salida. Por ejemplo, la extrusora tendrá uno o más tornillos giratorios longitudinales ubicados dentro del barril (como una extrusora de doble tornillo). El tornillo o los tornillos pueden estar diseñados para realizar las funciones tanto de empuje como de mezcla, aunque es posible que los tornillos solo realicen una o la otra de estas funciones, y que algún otro aparato realice la otra.

En realizaciones de ejemplo, la composición polimérica termoplástica precombinada se puede combinar primero en una extrusora. La extrusora utilizada para la precombinación de la composición polimérica termoplástica puede ser diferente de (p. ej., separada de) otra extrusora utilizada en el procedimiento de dispersión mecánica. La composición polimérica termoplástica precombinada puede estar en forma de escamas o pellets.

De acuerdo con realizaciones de ejemplo, como se describe en los ejemplos, una primera extrusora usada para la precombinación puede ser diferente de una segunda extrusora usada en el procedimiento de dispersión mecánica. La primera extrusora puede funcionar a una velocidad diferente o a la misma velocidad (p. ej., de 100 rpm a 1100 rpm) que la segunda extrusora (p. ej., de 800 rpm a 1100 rpm). En realizaciones de ejemplo, la primera extrusora puede tener una velocidad de 400 rpm a 1100 rpm y la segunda extrusora puede tener una velocidad de 900 rpm a 1100 rpm. La primera extrusora y la segunda extrusora pueden funcionar en condiciones de temperatura similares, p. ej., de 170°C a 210°C.

Con respecto al procedimiento de dispersión mecánica, la composición polimérica termoplástica precombinada puede alimentarse a la extrusora como pellets o como un material fundido o semi-fundido. Los pellets o composición polimérica termoplástica precombinada fundida o semi-fundida pueden alimentarse a la extrusora por un puerto de inyección, una tolva o un aparato de alimentación similar que puede manejar dicho material. Entonces, la composición polimérica termoplástica precombinada se puede fundir en una primera sección de la extrusora (o en una sección corriente arriba de la extrusora). A continuación, la una o más composiciones poliméricas termoplásticas precombinadas se pueden mezclar con el componente estabilizante, o una mezcla del estabilizante y una porción del componente de poliol vehículo, en una primera sección de mezcla de una extrusora. El estabilizante o la mezcla de estabilizante/poliole vehículo puede introducirse en la extrusora en el puerto o puertos de inyección, y puede mezclarse con la composición polimérica termoplástica precombinada en una sección de mezcla. Es posible mezclar previamente la composición polimérica termoplástica precombinada con el estabilizante o mezcla de estabilizante/poliole vehículo, e introducir la mezcla en la primera sección de mezcla donde se mezclan como se describe a continuación.

En un procedimiento de ejemplo, las proporciones de los componentes en la primera sección de mezcla pueden dar como resultado típicamente la formación de una fase continua de la composición polimérica termoplástica precombinada. El estabilizante puede estar parcial o totalmente disuelto en la fase de la composición polimérica termoplástica precombinada, o puede estar disperso como gotas dentro de la fase de la composición polimérica termoplástica precombinada. Si el poliol vehículo está presente en la primera sección de mezcla, puede formar gotas dispersas en la fase de la composición polimérica termoplástica precombinada, y las moléculas de estabilizante pueden tender a concentrarse en los límites del poliol vehículo y las fases de composición polimérica termoplástica precombinada. Las condiciones de mezcla en la primera sección de mezcla pueden elegirse para dispersar el estabilizante (y el poliol vehículo si se usa) en la composición polimérica termoplástica precombinada fundida.

La temperatura de la mezcla en la primera sección de mezcla puede ser lo suficientemente alta como para que la composición polimérica termoplástica precombinada permanezca en un estado fundido. Por ejemplo, la temperatura del procedimiento puede ser al menos 15°C y/o al menos 25°C por encima de la temperatura de transición vítrea de la composición polimérica termoplástica precombinada. Puede ser ventajoso usar la temperatura más alta posible en la primera sección de mezcla, de acuerdo con la estabilidad térmica de los diversos materiales, para reducir la viscosidad en estado fundido del componente de poliestireno en la composición polimérica termoplástica precombinada. Deben típicamente evitarse las condiciones de temperatura que dan como resultado una degradación significativa de los materiales. Las temperaturas necesarias en cualquier caso dado pueden depender de los materiales de partida particulares que se utilizan. Puede ser ventajoso usar una temperatura de 180°C a 200°C para así estar por encima de la temperatura de fusión cristalina o de transición vítrea del componente de poliestireno de la composición polimérica termoplástica precombinada.

El estabilizante puede precalentarse (y cualquier poliol que pueda estar presente), antes de la introducción en la primera sección de mezcla. Por ejemplo, el estabilizante puede precalentarse a una temperatura igual o cercana a la temperatura deseada en la primera sección de mezcla. El precalentamiento del estabilizante puede minimizar y/o reducir la posibilidad de puntos fríos localizados y/o la posibilidad de que la composición polimérica termoplástica precombinada fundida solidifique localmente.

A continuación, la mezcla resultante de la primera sección de mezcla se transporta a una segunda sección de mezcla,

donde se combina con el componente de poliol vehículo. Se puede añadir estabilizante adicional en esta etapa si se desea. "Transportado" en este contexto simplemente significa que la mezcla se mueve corriente abajo en la extrusora a una zona donde se realiza la segunda etapa de mezcla. El uso de los términos "primera" y "segunda" secciones de mezcla se usan aquí solo para indicar el orden relativo de estas secciones en el procedimiento de dispersión mecánica.

5 La descripción de las secciones de mezcla como "primera" y "segunda" no pretende excluir la posibilidad de que se realicen otras etapas de mezcla en el procedimiento. También es posible que una o ambas de las etapas de mezcla descritas se puedan llevar a cabo en una serie de dos o más subetapas distintas, en una serie de dos o más secciones de mezcla distintas de la extrusora, o incluso en múltiples dispositivos.

10 La segunda etapa de mezcla puede realizarse a través del funcionamiento normal del tornillo o tornillos de la extrusora, que mueven el material hacia adelante a través de la extrusora en forma de flujo de pistón. En la segunda sección de mezcla, los polímeros de poliestireno de la composición polimérica termoplástica precombinada pueden formar gotas que se dispersan en una fase continua del poliol vehículo líquido. El estabilizante permanecerá principalmente en o cerca de la interfase entre la fase de poliol vehículo y las gotas de polímero de poliestireno. La mezcla se somete a una cizalladura suficiente en la segunda sección de mezcla, p. ej., para la dispersión de la composición polimérica termoplástica precombinada (p. ej., los polímeros de poliestireno de la misma) en gotas discretas del tamaño deseado. Por ejemplo, los polímeros de poliestireno se pueden conformar en gotas de 100 nm a 100 micrómetros de diámetro (p. ej., de 250 nm a 20 micrómetros y/o de 500 nm a 20 micrómetros).

15 Las proporciones de mezcla en la segunda etapa de mezcla pueden ser tales que el copolímero de poliol resultante formado contenga de 5% en peso a 80% en peso de la composición polimérica termoplástica precombinada. El estabilizante puede constituir de 5% en peso a 60% en peso del copolímero de poliol resultante. La fase de poliol líquida puede constituir de 15% en peso a 90% en peso del copolímero de poliol resultante.

20 El componente de poliol vehículo puede precalentarse (similar al estabilizante), antes de la introducción en la segunda sección de mezcla. Por ejemplo, el precalentamiento del componente de poliol vehículo puede minimizar y/o reducir la posibilidad de puntos fríos localizados y/o la posibilidad de que la composición polimérica termoplástica precombinada fundida solidifique localmente. Las condiciones de temperatura en la segunda sección de mezcla pueden ser en general como se describe con respecto a la primera sección de mezcla. Las temperaturas no son necesariamente idénticas en las dos secciones de mezcla, pero pueden serlo.

25 Debido a que un poliol típicamente tiene una materia de viscosidad relativamente baja, se puede mantener una contrapresión en la extrusora para minimizar y/o reducir la posibilidad de que la fase de poliol vehículo salga de la extrusora antes de que se dispersen los polímeros de poliestireno en la misma, etc. Por ejemplo, la presión puede mantenerse a 500 kPa o más (p. ej., al menos 1000 kPa, hasta 5000 kPa, hasta 3000 kPa, etc.) La presión en la primera sección de mezcla del procedimiento puede ser menos importante, aunque la presión tanto en la primera como en la segunda sección de mezcla puede ser similar y/o igual.

30 Cuando la extrusora opera esencialmente en un modo de flujo de pistón, la presión puede controlarse en la segunda sección de mezcla (y la extrusora en su conjunto), para proporcionar una región de flujo restringido corriente abajo de la segunda sección de mezcla. La región de flujo restringido puede estar ubicada en o cerca del extremo de salida de la extrusora. El "extremo de salida" es la parte de la extrusora corriente abajo de la segunda sección de mezcla, a través del cual se saca el producto de copolímero de poliol de la extrusora. La región de flujo restringido puede describirse como una región de sección transversal pequeña a través de la cual debe fluir el copolímero de poliol para ser sacado de la extrusora. La sección transversal pequeña limita la velocidad a la que el copolímero de poliol puede fluir a través de la misma a una presión dada. La restricción del flujo en este punto puede crear una contrapresión corriente arriba en la segunda sección de mezcla y posiblemente en toda la extrusora.

35 Después de que la composición polimérica termoplástica precombinada se haya dispersado en el poliol vehículo, el copolímero de poliol resultante se enfría lo suficiente para solidificar al menos las gotas de polímero de poliestireno dispersas en la composición polimérica termoplástica precombinada para formar partículas. El copolímero de poliol puede agitarse hasta que las partículas hayan solidificado, para reducir la posibilidad de, minimizar y/o prevenir la aglomeración y/o la suciedad del equipo. El tamaño de las partículas resultantes puede ser muy cercano al de las gotas antes de que se enfríen, aunque puede haber algunas pequeñas diferencias (p. ej., en función de la expansión o contracción térmica y/o basado en un cambio de fase en el caso de un polímero cristalino o semicristalino). La etapa de enfriamiento puede realizarse dentro de la extrusora o después de descargar el copolímero de poliol de la extrusora. Si el poliol copolímero se enfría dentro de la extrusora, se puede enfriar antes de alcanzar la región de flujo restringido (p. ej., para reducir la posibilidad de, minimizar y/o prevenir el ensuciamiento del equipo en esa región del aparato, y/o que se produzca la aglomeración de partículas allí). En otra realización, el enfriamiento se puede realizar después de descargar el copolímero de poliol de la extrusora, tal como haciendo pasar el copolímero de poliol a través de un intercambiador de calor de flujo paralelo o en contracorriente. También es posible enfriar el copolímero de poliol en un recipiente de mezcla operado a baja temperatura con el fin de enfriar la descarga de la extrusora.

45 El copolímero de poliol resultante se puede tratar para eliminar compuestos volátiles, subproductos de reacción, monómeros sin reaccionar y/u otras impurezas. Si el estabilizante contiene un disolvente que no se había eliminado previamente, el disolvente puede eliminarse del producto de copolímero de poliol en esta etapa, p. ej., sometiendo el copolímero de poliol a calor y/o presión reducida. Las temperaturas pueden no ser tan altas como para fundir o

ablandar las partículas dispersas de la composición polimérica termoplástica precombinada. También es posible desvolatilizar el polímero de polioli en una zona de descompresión de la extrusora, antes o después de la etapa de enfriamiento.

La Fig. 1 ilustra un esquema de ejemplo de una extrusora de doble tornillo de ejemplo para preparar un copolímero de polioli. Con referencia a la Fig. 1, la extrusora de doble tornillo incluye múltiples puertos de alimentación 20 (p. ej., para añadir por separado la composición polimérica termoplástica precombinada, el estabilizante y el polioli vehículo). El doble tornillo incluye además el elemento de avance 22, mezcladora por engranaje 24, elemento de burbuja 26 y elemento de retroceso 28. La composición polimérica termoplástica precombinada puede entrar en la extrusora a través de un primer puerto de alimentación 2 de los múltiples puertos de alimentación 20, coincidiendo con el elemento de avance 22. La composición polimérica termoplástica precombinada puede fundirse en la zona inicial 4 de la extrusora de doble tornillo. El componente estabilizante (que incluye opcionalmente un polioli) puede entrar a través del segundo puerto de alimentación 6 de los múltiples puertos de alimentación 20, coincidiendo con el mezclador por engranaje 24. Más abajo, p. ej., después del elemento de burbuja 26 y el elemento de retroceso 28, el componente de polioli vehículo puede entrar a través de un tercer puerto de alimentación 8 de los múltiples puertos de alimentación 20. La dispersión estable sale de la extrusora a través de un puerto de salida 10.

El copolímero de polioli puede incluir varios aditivos opcionales añadidos durante el procedimiento de dispersión mecánica. Los aditivos opcionales de ejemplo incluyen cargas, otros óxidos metálicos, agentes de refuerzo, antioxidantes, compatibilizadores, retardantes de llama y polvo de espuma de poliuretano reciclado (p. ej., derivados de espumas flexibles y/o rígidas, y se describen polvos de ejemplo en la patente de EE.UU. N° 6 670 404). Los aditivos opcionales añadidos durante el procedimiento de dispersión mecánica se distinguen del componente de aditivo funcional añadido a la composición polimérica termoplástica precombinada. Como entendería un experto en la técnica, una parte del aditivo funcional puede estar presente en la fase líquida (p. ej., mezclado con el vehículo polioli) y en función de la presencia del componente estabilizante, el copolímero de polioli resultante puede ser estable.

Productos de poliuretano

El copolímero de polioli es útil para fabricar una amplia variedad de productos de poliuretano, tales como espumas en bloques, espumas moldeadas, espumas flexibles, espumas viscoelásticas, espumas modificadas por combustión, espumas rígidas, elastómeros, adhesivos, selladores y/o recubrimientos. El producto de poliuretano puede ser útil en una variedad de aplicaciones de embalaje, aplicaciones de confort (tales como colchones, incluidos cubrecolchones, almohadas, muebles, cojines de asientos, etc.), aplicaciones de amortiguadores de choques (tales como protectores de parachoques, equipos deportivos y médicos, revestimientos de cascos, etc.), aplicaciones de aislamiento térmico, electroconductividad para el embalaje antiestático de productos electrónicos y aplicaciones de amortiguación de ruido y/o vibraciones (tales como tapones para los oídos, paneles de automóviles, etc.).

El producto de poliuretano puede prepararse como el producto de reacción de una formulación de formación de poliuretano que incluye un componente isocianato y un componente reactivo con isocianato. El componente isocianato puede incluir uno o más poliisocianatos, uno o más prepolímeros terminados en isocianato, y/o una combinación de los mismos. El copolímero de polioli puede ser el único polioli o uno de dos o más polioles (p. ej., para ajustar el contenido de sólidos a un nivel deseado o proporcionar características particulares al poliuretano) incluido en el componente reactivo con isocianato. El componente reactivo con isocianato y/o el componente isocianato pueden incluir además al menos un aditivo. Los aditivos de ejemplo incluyen catalizadores, tensioactivos, agentes de soplado y otros aditivos para poliuretanos, como conocería una persona experta en la técnica.

Con respecto al componente isocianato, los isocianatos de ejemplo incluyen isocianatos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos, y prepolímero terminado en isocianato derivado de al menos uno seleccionado del grupo de isocianatos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos. Por ejemplo, el componente isocianato puede incluir m-fenilendiisocianato, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, hexametilen-1,6-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotolilendiisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (que incluye los isómeros cis y/o trans) metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato hidrogenado, difenilmetano-2,4'-diisocianato hidrogenado, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4',4"-trifenilmetanotriisocianato, un polimetilenpolifenilisocianato (PMDI), tolueno-2,4,6-triisocianato, 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato y/o prepolímeros terminados en isocianato derivados de los mismos.

La cantidad de componente de isocianato utilizada en la fabricación de un producto de poliuretano se expresa comúnmente en términos de índice de isocianato. El índice de isocianato se define como el exceso estequiométrico molar de restos isocianato en una mezcla de reacción con respecto al número de moles de unidades reactivas con isocianato (hidrógenos activos disponibles para la reacción con el resto isocianato), multiplicado por 100. Un índice de isocianato de 100 significa que no hay exceso estequiométrico, de modo que hay 1.0 mol de grupos isocianato por 1.0 mol de grupos reactivos con isocianato, multiplicado por 100. En las realizaciones, el índice de isocianato puede variar de aproximadamente 85 a 160 (p. ej., de 95 a 140, de 95 a 120, etc.).

Con respecto al componente reactivo con isocianato, el copolímero de polioli se puede mezclar con uno o más polioles

adicionales. Por ejemplo, el copolímero de poliol puede comprender de 5% en peso a 90% en peso (p. ej., de 5% en peso a 80% en peso, de 10% en peso a 70% en peso, de 10% en peso a 60% en peso, de 15% en peso a 50% en peso, de 15% en peso a 40% en peso, de 15% en peso a 30% en peso, de 15% en peso a 25% en peso, etc.) del componente reactivo con isocianato. El poliol adicional puede ser un poliol de poliéter que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 2 a 4 y un peso molecular medio en número de 1000 g/mol a 8000 g/mol.

La formulación de poliuretano, tal como el componente reactivo con isocianato, puede incluir además al menos un catalizador dirigido a promover la reacción de formación de poliuretano. El al menos un catalizador puede incluirse en una cantidad total de 0.001% en peso a 5% en peso del componente reactivo con isocianato. La selección de un paquete de catalizador particular puede variar algo con la aplicación particular, el copolímero de poliol particular o la dispersión que se usa, y/o los otros componentes en la formulación. El catalizador puede catalizar la reacción de "gelificación" entre el(los) poliol(es) y el isocianato y/o la reacción de agua/poliisocianato (soplado) que genera enlaces de urea y dióxido de carbono libre para expandir la espuma. Se conoce una amplia variedad de materiales que catalizan reacciones de formación de poliuretano, que incluyen aminas terciarias, fosfinas terciarias, varios quelatos metálicos, sales metálicas ácidas, bases fuertes, diversos alcoholatos y fenolatos metálicos, y sales metálicas de ácidos orgánicos.

La formulación de poliuretano, tal como el componente reactivo con isocianato, puede incluir además al menos un tensioactivo. Por ejemplo, el tensioactivo puede ser un tensioactivo de silicona. Como entendería un experto en la técnica, se puede usar una variedad de tensioactivos de silicona para formar productos de poliuretano.

La formulación de poliuretano, tal como el componente reactivo con isocianato, puede incluir además al menos un retardante de llama que está separado del copolímero de poliol. El retardante de llama puede ser un sólido o un líquido. El componente de aditivo puede incluir un retardante de llama no halogenado y/o un retardante de llama halogenado. Ejemplos de retardantes de llama incluyen melamina, compuestos de fósforo con o sin halógenos, compuestos que contienen aluminio con o sin halógenos, compuestos basados en nitrógeno con o sin halógenos, compuestos clorados, compuestos bromados, grafito expandible, derivados de boro y poliureas. Una cantidad total de retardante de llama en la formulación para formar la espuma de poliuretano CME es menos de 50 partes (p. ej., de 45 partes a 1 parte, de 40 a 10 partes, de 35 partes a 15 partes, etc.) en peso por 100 partes en peso del componente reactivo con isocianato.

La formulación de poliuretano, tal como el componente reactivo con isocianato, puede incluir además incluir al menos un agente de soplado. Ejemplos de agentes de soplado incluyen agentes de soplado físicos tales como diversos clorofluorocarbonos de bajo punto de ebullición, fluorocarbonos, hidrocarburos e hidrofluoroolefinas. Los fluorocarbonos e hidrocarburos que tienen potenciales de calentamiento global y de agotamiento de la capa de ozono bajo o nulo son útiles como agentes de soplado físicos. También son útiles los agentes de soplado químicos que se descomponen o reaccionan en las condiciones de la reacción de formación de poliuretano. Las realizaciones de ejemplo pueden incluir agua como un agente de soplado, p. ej., como un único agente de soplado o en combinación con un agente de soplado físico.

Además de los componentes anteriores, la formulación de poliuretano puede contener varios otros aditivos opcionales, p. ej., aditivos opcionales que se conocen en la técnica para formar productos de poliuretano. Los aditivos opcionales de ejemplo incluyen abridores de celdas, agentes de curado, antioxidantes, estabilizantes de UV, agentes antiestáticos, agentes de desmoldeo, cargas (como carbonato de calcio), otros pigmentos/colorantes/tintes (tales como óxido de cromo, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de carbón) y agentes de refuerzo (tales como fibra de vidrio, fibras de carbono, vidrio en escamas, mica y talco; antioxidantes) y retardantes de llama.

Se observa que la incorporación de aditivos funcionales sólidos, tales como el dióxido de titanio, en productos de poliuretano (tal como una espuma de poliuretano) mediante premezclado en el componente reactivo con isocianato es factible, pero requiere un equipo de mezcla adecuado y un trabajo intenso y/o la cantidad del aditivo funcional sólido que se puede añadir está muy restringido en función de dichos problemas de procesamiento. Además, dichas mezclas pueden no ser estables en el tiempo y pueden separarse fácilmente en fases, lo que también restringe aún más la cantidad de aditivo funcional sólido que se puede usar. En consecuencia, las realizaciones se referían a la adición de dichos aditivos funcionales sólidos en forma precombinada con un componente de poliestireno cuando se forma el copolímero de poliol. Además, la impregnación de una espuma de poliuretano con una suspensión sólida, seguida de secado, es otra técnica que podría usarse para añadir dichos aditivos funcionales sólidos, pero dicha técnica puede no ser económicamente viable a gran escala. En consecuencia, el uso del copolímero de poliol modificado descrito en la presente memoria simplifica el procedimiento industrial y puede no tener un impacto adverso en la función añadida proporcionada por el aditivo funcional. Por ejemplo, si se añade óxido de titanio a una formulación de poliuretano (p. ej., para formar una espuma), las partículas de TiO_2 pueden proporcionar un nivel de protección UV igual o similar cuando se añaden a través del poliol copolímero modificado en comparación con cuando se añaden directamente al componente reactivo con isocianato. Además, las partículas de TiO_2 pueden ser más estables al almacenamiento al estar insertadas en poliestireno y/o poliuretano y/o pueden usarse en niveles relativamente bajos (p. ej., menos de 5% en peso de la espuma de poliuretano resultante).

Según una realización de ejemplo, el producto de poliuretano por una espuma de poliuretano de éter de combustión modificada (CME) que presenta propiedades deseables cuando se expone a una fuente de calor suficiente. Por ejemplo, la espuma de poliuretano CME puede adaptarse para pasar el ensayo de inflamabilidad del estándar británico

Crib 5 (BS 5852 - fuente de ignición 5), que utiliza un conjunto de madera (denominado una pira de madera) como fuente de ignición y se puede usar para determinar la inflamabilidad de los materiales compuestos de muebles tapizados y/o piezas completas de muebles disponiendo un conjunto de materiales compuestos tapizados para representar sillas típicas. Para cumplir con los requisitos del ensayo de inflamabilidad Crib 5, la muestra cuando se expone a una llama en las condiciones de ensayo debe autoextinguirse en menos de 10 minutos con una pérdida de peso de menos de 60 g (que incluye la pira de madera), y el ancho de daño de la espuma debe ser inferior a 10 cm a cada lado de la pira de madera sin combustión a través de la muestra. De acuerdo con realizaciones de ejemplo, la formulación de espuma de poliuretano permite la formación de espumas de poliuretano CME que pasan el ensayo de inflamabilidad Crib 5 en un amplio intervalo de densidades (p. ej., de 10 kg/m³ a 100 kg/m³, de 15 kg/m³ a 50 kg/m³, etc.), cuyo amplio intervalo incluye bajas densidades. Por ejemplo, a densidades más bajas, las espumas CME pueden tener menos cantidades de retardantes de llama (es decir, en un esfuerzo por lograr la menor densidad) y aún pasar el ensayo de inflamabilidad Crib 5.

Si el producto de poliuretano es una espuma, el producto se puede formar utilizando un método de una sola vez, tal como un procedimiento en bloque (p. ej., como espuma de elevación libre), un procedimiento de moldeo (tal como en un procedimiento de espumado de caja) o cualquier otro procedimiento conocido en la técnica. En un procedimiento en bloque, los componentes se pueden mezclar y verter en una cubeta u otra región donde la formulación reacciona, se expande libremente en al menos una dirección y cura. Los procedimientos en bloque se pueden realizar en forma continua a escalas comerciales. En un procedimiento de moldeo, los componentes se pueden mezclar y verter en un molde/caja (calentada o no calentada) donde la formulación reacciona, se expande sin el molde en al menos una dirección y cura.

La espuma de poliuretano se puede preparar en condiciones ambientales iniciales (es decir, temperatura ambiente en el intervalo de 20°C a 25°C y presión atmosférica estándar de aproximadamente 1 atm). Por ejemplo, la espuma de poliuretano puede incluir el aditivo funcional sólido (p. ej., un polímero que tiene un punto de fusión superior a 100°C), añadido a través del copolímero de polioli modificado, sin requerir calentamiento o aplicación de presión al componente reactivo con isocianato. También se puede hacer el espumado a una presión por debajo de las condiciones atmosféricas, para reducir la densidad de la espuma y ablandar la espuma. Se puede hacer el espumado a presión por encima de las condiciones atmosféricas, para aumentar la densidad de la espuma y, por lo tanto, la carga de la espuma, medida por la deflexión por fuerza de indentación (IFD). En un procedimiento de moldeo, la espuma de poliuretano se puede preparar a la temperatura inicial del molde por encima de las condiciones ambientales, p. ej., 50°C y más. Se puede hacer una sobreinyección del molde, es decir, llenar el molde con material de espumación adicional, para aumentar la densidad de la espuma.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario. Todos los valores de peso molecular se basan en el peso molecular medio en número, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

A continuación, se proporcionan propiedades, características, parámetros, etc. aproximados con respecto a varios ejemplos de trabajo, ejemplos comparativos y los materiales utilizados en los ejemplos de trabajo y comparativos.

Preparación de copolímeros de polioles con aditivo

Los siguientes materiales se usan principalmente para formar los copolímeros de polioles de ejemplo con carga:

Poliestireno	Poliestireno preparado usando estireno como monómero, que tiene un peso molecular en número de 130 000 g/mol y un índice de fluidez mayor de 30 dg/min a 200°C/5 kg según la norma ASTM D-1238 (ahora hay disponibles grados de poliestireno de ejemplo en Americas Styrenics y Trinseo).
Dióxido de titanio (TiO ₂)	Un producto de dióxido de titanio que tiene un contenido de TiO ₂ mayor de 95.5% comercializado como un pigmento de rutilo producido por el procedimiento de cloruro para su uso en plásticos, que tiene un tamaño de partículas medio de 0.1 a 0.3 µm (disponible como Kronos® 2211 de Kronos).
Retardante de llama 1 (FR1)	Un retardante de llama basado en ácido fosfórico, éster (1-metiletilideno)di-4,1-fenilen-tetrafenilo, que se cree que tiene un tamaño de partículas medio de aproximadamente 7 µm (disponible como Reofos® BAPP de Chemtura).
Retardante de llama 2 (FR2)	Un retardante de llama sin halógenos basado en polifosfato de aluminio (disponible como FR Cros C60 de Budenheim).
Retardante de llama 3 (FR3)	Un retardante de llama sin halógenos basado en cianurato de melamina, que se cree que tiene un tamaño de partículas medio de 2-3 µm (disponible como Budit 315 de Budenheim).
Retardante de	Un grado de FR3 recubierto, que se cree que tiene una partícula media de 2-3 µm (disponible

llama 4 (FR4)	como Budit 315S de Budenheim).
Estabilizante 1	Un estabilizante en desarrollo que es un copolímero de polioles rematados con m-isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato (TMI) que tienen insaturación de vinilo terminal (y formado usando un poliol iniciado con sorbitol, de alto peso molecular, que tiene un contenido de óxido de etileno de 10% en peso) y estireno copolimerizado en presencia de un poliol vehículo, teniendo el estabilizante 20% en peso de macrómero basado en los polioles rematados con TMI, 20% en peso de monómero de estireno y 60% en peso de un primer poliol vehículo (disponible como VORANOL™ EP 1900 de The Dow Chemical Company), y que tiene un contenido de sólidos de 20% en peso (preparado usando un procedimiento similar al descrito con respecto al estabilizante de ejemplo 1-13 en la patente de EE.UU. N° 8 822 581).
Estabilizante 2	Un estabilizante en desarrollo que es un copolímero de polioles rematados con m-isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato (TMI) que tiene insaturación de vinilo terminal (y formado usando un poliol iniciado con sorbitol, de alto peso molecular, que tiene un contenido de óxido de etileno de 10% en peso) y estireno copolimerizado en presencia de un poliol vehículo, teniendo el estabilizante 20% en peso de macrómero basado en los polioles rematados con TMI, 20% en peso de monómero de estireno y 60% en peso de un segundo poliol vehículo (un poliol de poliéter derivado de óxido de propileno-óxido de etileno iniciado con sorbitol de peso molecular medio en número de 12 000, que tiene un bloque derivado de óxido de propileno y un rematado terminal derivado de óxido de etileno, un contenido de óxido de etileno de 10% en peso, basado en el peso total del poliol, un índice de hidroxilo de 28.0 a 31.0 mg de KOH/g) y que tiene un contenido de sólidos de 20% en peso (preparado usando un procedimiento similar al descrito con respecto al estabilizante de ejemplo 1-13 en la patente de EE.UU. N° 8 822 581).
Poliol vehículo 1	Un poliol de polioxipropileno iniciado con glicerina que tiene un rematado de polioxietileno, un índice de hidroxilo de 33 a 38 mg de KOH/g, y un peso molecular medio en número de 4 700 (disponible como VORANOL™ 4735 de The Dow Chemical Company).

Los copolímeros de polioles de ejemplo se preparan como tales a continuación. En particular, los CPP 1 a 18 modificados con TiO₂ se preparan usando dióxido de titanio precombinado con poliestireno como alimentación de polímero y luego se usan en el procedimiento de dispersión mecánica. Los CPP 1 a 8 modificados con FR1 se preparan usando un retardante de llama 1 precombinado con poliestireno como alimentación de polímero y luego se usan en el procedimiento de dispersión mecánica. Los CPP 1 y 2 modificados con FR2 se preparan usando un retardante de llama 2 precombinado con poliestireno como alimentación de polímero y luego se usan en el procedimiento de dispersión mecánica

Con respecto a los ejemplos, el poliestireno y uno de dióxido de titanio/retardante de llama 1/retardante de llama 2 se precombinan en una matriz polimérica. Para la precombinación, se usa una extrusora de doble tornillo (tipo ZSK 25) en combinación con un sistema de granulación bajo agua (UWG, están disponibles sistemas de ejemplo en Pfeleiderer). El sistema de granulación bajo agua puede usarse para enfriar el producto que sale de la extrusora y para formar pellets para facilitar la alimentación a una segunda extrusora. El sistema de granulado bajo agua no es necesario, p. ej., el producto de la primera extrusora se puede alimentar directamente a una segunda extrusora. La extrusora de doble tornillo tiene un diámetro de tornillo de 25 mm y una longitud de barril de 1050 mm. La extrusora trabaja a una temperatura de aproximadamente 180°C y 200°C y a una velocidad que varía de 500 a 1200 rpm, dependiendo del sistema en cuestión. Posteriormente, el material resultante que sale de la extrusora se corta en pellets.

Para el procedimiento de dispersión mecánica, la matriz polimérica se alimenta a una segunda extrusora co-rotatoria de doble tornillo equipada con dos líneas de líquido, una para el estabilizante y la otra para el poliol vehículo, y una tolva de granulado para la alimentación del polímero. La otra extrusora de doble tornillo tiene un diámetro de tornillo de 25 mm y una longitud de barril de 940 mm. El sistema de alimentación consiste en tres alimentadores de pérdida de peso operados a través de un controlador "Disocont-Master". El granulado de alimentación de polímero se alimenta a la primera sección del barril de la extrusora, donde se calienta y se transporta hacia adelante. Los líquidos se almacenan en un tanque calentado desde el cual se bombean a través de tubos calentados a las boquillas de inyección, ubicadas a lo largo del barril de la extrusora, por medio de una bomba de engranajes. La extrusora se opera a una temperatura de aproximadamente 180°C y 200°C y a una velocidad que varía de 500 a 1200 rpm, dependiendo del sistema en cuestión. Una vez que se ha preparado la dispersión en la extrusora, el producto se envía a través de una sección de manipulación del producto, que comprende una válvula de tres vías calentada para dirigir la corriente del producto a un tambor de residuos o a un sistema intercambiador de calor y un tambor de producto. Las muestras se filtran sobre filtros de malla de nailon (tamaño de poros: 150 µm).

Para la caracterización del producto, las muestras recogidas se envían para la determinación del contenido de sólidos (método de mini-RMN pulsado), mediciones de distribución del tamaño de partículas (técnica de dispersión de luz, realizada en un Beckman Coulter LS230) y mediciones de viscosidad (mediciones de cono y placa a diferentes velocidades de cizalladura). El contenido total de sólidos se refiere al contenido de fase dispersa de poliestireno y

contenido de sólidos de estabilizante. El contenido de carga (tal como contenido de TiO_2 , contenido de FR1 y contenido de FR2) se refiere al contenido en la dispersión final, p. ej., cuando 20% en peso de compuesto de poliestireno está cargado con 30% en peso de óxido de titanio, el contenido se calcula basándose en $0.3 \times 20 = 6\%$ en peso de contenido de TiO_2 .

- 5 Con referencia a la Tabla 1, los ejemplos de CPP 1 a 18 modificados con TiO_2 y el CPP A modificado se preparan de acuerdo con las siguientes formulaciones, respectivamente, y se evalúan de la siguiente manera:

Tabla 1

	Composición general de CPP (% en p / % en p / % en p)	Contenido total de sólidos (% en peso)	Contenido de TiO_2 (% en peso)	Tamaño medio de partículas (μm)	Viscosidad (25°C, 10 s ⁻¹) (mPa.s)
<i>30% en peso de óxido de titanio - 70% en peso de poliestireno para la alimentación de polímeros</i>					
CPP 1 modificado con TiO_2	20/20/60*	24.0	6.0	3.96	2640
CPP 2 modificado con TiO_2	30/30/40*	36.0	9.0	3.92	6230
CPP 3 modificado con TiO_2	35/35/30*	42.0	10.5	4.16	11200
CPP 4 modificado con TiO_2	38/35/27*	45.0	11.4	3.84	16600
CPP 5 modificado con TiO_2	38/33/29*	44.6	11.4	3.25	14100
CPP 6 modificado con TiO_2	40/33/27*	46.6	12.0	3.59	17300
<i>40% en peso de óxido de titanio - 60% en peso de poliestireno para la alimentación de polímeros</i>					
CPP 7 modificado con TiO_2	20/20/60*	24.0	8.0	5.41	2460
CPP 8 modificado con TiO_2	30/30/40*	36.0	12.0	4.35	5600
CPP 9 modificado con TiO_2	35/35/30*	42.0	14.0	4.31	10700
CPP 10 modificado con TiO_2	38/35/27*	45.0	15.2	4.30	14300
CPP 11 modificado con TiO_2	38/33/29*	44.6	15.2	4.11	13400
CPP 12 modificado con TiO_2	40/33/27*	46.6	16.0	3.91	17000
<i>50% en peso de óxido de titanio - 50% en peso de poliestireno para la alimentación de polímeros</i>					
CPP 13 modificado con TiO_2	20/20/60*	24.0	10.0	6.94	2240
CPP 14 modificado con TiO_2	30/30/40*	36.0	15.0	6.77	4960
CPP 15 modificado con TiO_2	35/35/30*	42.0	17.5	6.05	9720
CPP 16 modificado con TiO_2	38/35/27*	45.0	19.0	5.77	13100
CPP 17 modificado con TiO_2	38/33/29*	44.6	19.0	6.04	11800
CPP 18 modificado con TiO_2	40/33/27*	46.6	20.0	5.14	14400
CPP A modificado	35/35/30**	42.0	17.5	2.40	7650
* La proporción representa % en peso de alimentación de polímero/estabilizante al 1% en peso/políol vehículo al 1% en peso, basado en el peso total del mismo.					
** La proporción representa % en peso de alimentación de polímero/estabilizante al 2% en peso/políol vehículo al 1% en peso, basado en el peso total del mismo					

- 10 La composición general de CPP se proporciona como la cantidad relativa en porcentaje en peso de la alimentación de polímero (cantidad de poliestireno y óxido de titanio precombinados, en la proporción indicada), respecto al estabilizante 1 (o al estabilizante 2 para el CPP A modificado), y al políol vehículo 1. Esta proporción se denomina la proporción de Alimentación de polímero/Estabilizante/Políol vehículo, basada en el peso total de todas las alimentaciones de polímeros, todos los estabilizantes y todo el políol vehículo utilizado para hacer el copolímero de políol. Para los ejemplos en la Tabla 1, la segunda extrusora de doble tornillo funciona a 500 rpm.
- 15 Con referencia a la Tabla 2, los ejemplos de CPP 1 a 8 modificado con FR1, CPP 1 y 2 modificado con FR 2, CPP B modificado y CPP C modificado se preparan de acuerdo con las siguientes formulaciones, respectivamente, y se evalúan de la siguiente manera:

Tabla 2

	Composición general de CPP (% en p /% en p /% en p)	Extrusora RPM	Contenido total de sólidos (% en peso)	Contenido de FR1 (% en peso)	Tamaño medio de partículas (µm)	Viscosidad (25°C, 10 s ⁻¹) (mPa.s)
<i>25% en peso de retardante de llama 1 (FR1) - 75% en peso de poliestireno para alimentación de polímeros</i>						
CPP 1 modificado con FR1	20/20/60*	500	24	5.0	15.57	2800
CPP 2 modificado con FR1	30/30/40*	500	36	7.5	9.53	5320
CPP 3 modificado con FR1	30/30/40*	200	36	7.5	3.05	5210
CPP 4 modificado con FR1	35/35/30*	200	42	8.75	3.52	8260
CPP 5 modificado con FR1	35/35/30*	300	42	8.75	3.02	8910
CPP 6 modificado con FR1	35/35/30*	500	42	8.75	7.95	8410
CPP 7 modificado con FR1	40/40/20*	500	48	10.0	6.58	15000
CPP 8 modificado con FR1	40/40/20*	200	48	10.0	2.77	14300
<i>25% en peso de retardante de llama 2 (FR2) - 75% en peso de poliestireno para alimentación de polímeros</i>						
CPP 1 modificado con FR2	20/20/60*	1000	24	5.0	8.27	2590
CPP 2 modificado con FR2	30/30/40*	1000	36	7.5	5.04	4910
<i>35% en peso de retardante de llama 3 (FR3) - 75% en peso de poliestireno para alimentación de polímeros</i>						
CPP B modificado	20/25/55**	500	20.4	7.0	4.80	3260
<i>35% en peso retardante de llama 4 (FR4) - 75% en peso de poliestireno para alimentación de polímeros</i>						
CPP C modificado	20/25/55**	500	20.8	7.0	3.90	3050
* La proporción representa % en peso de alimentación de polímero/estabilizante al 1% en peso/políol vehículo al 1% en peso, basado en el peso total del mismo.						
** La proporción representa % en peso de alimentación de polímero/estabilizante al 2% en peso/políol vehículo al 1% en peso, basado en el peso total del mismo						

La composición general de CPP se proporciona como la cantidad relativa en porcentaje en peso de la alimentación de polímero (cantidad de poliestireno precombinado y uno del FR 1 a FR 4) respecto al estabilizante 1 (o estabilizante 2 para CPP B modificado y CPP C modificado) y al polioli vehículo 1. Esta proporción se denomina la relación de Alimentación de Polímero/Estabilizante/Polioli vehículo, basado en el peso total de, basado en el peso total de todas las alimentaciones de polímeros, todos los estabilizantes y todo el polioli vehículo utilizado para hacer el copolímero de polioli. Para los ejemplos en la Tabla 2, la segunda extrusora de doble tornillo funciona a las rpm indicadas anteriormente.

10 Preparación de polioles de copolímero con dióxido de titanio y/o arcilla

Los siguientes materiales adicionales se usan principalmente para formar los polioles de copolímeros de ejemplo con dióxido de titanio y arcilla:

Arcilla	Una arcilla comercializada como una montmorillonita natural modificada con sal de amonio cuaternario, que tiene una densidad de 1.98 g/cm ³ y un tamaño de partículas secas típico en volumen de 50% menor de 6 µm (disponible como Cloisite® 30B de Neunano).
Hidrotalcita	Una hidrotalcita (definida como hidróxido doble laminar de fórmula general Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₄ (H ₂ O)) - como un compuesto sintético comercializado como estabilizante en procedimientos plásticos tales como la producción de poliolefinas, que se cree que tiene un tamaño medio de partículas de 0.5 µm (disponible como DHT-4A® de Kisuma Chemicals).
Resina epoxídica	Una resina epoxídica sólida que tiene un peso equivalente de epóxido de 2000 g/equivalencia a 3500 g/equivalencia, un porcentaje de epóxido de 1.2% a 2.2%, y un punto de reblandecimiento de 135-146°C (disponible como D.E.R™ 668-20 de The Dow Chemical Company).
Poli(ácido láctico)	Un poliéster alifático termoplástico biodegradable derivado de recursos renovables (disponible como Ingeo™ Biopolymer 3251D de NatureWorks).
Estabilizante	Un estabilizante en desarrollo que tiene 20% en peso de macrómero basado en polioles rematados con TMI, 20% en peso de monómero de estireno y 60% en peso del primer polioli vehículo, y que

1 tiene un contenido de sólidos de 20% en peso (como se ha descrito anteriormente).

Poliol Un poliol de polioxipropileno iniciado con glicerina que tiene un índice de hidroxilo de 156 mg de
vehículo 2 KOH/g, y un peso molecular medio en número de 1 000 (disponible como VORANOL™ CP1055 de
The Dow Chemical Company).

Los polioles de copolímeros modificados de ejemplo, ejemplos de trabajo 1A, 1B, 2A, 2B, 3 y 4 se preparan como se describe a continuación. Con respecto a los ejemplos, el poliestireno y el aditivo funcional indicado se combinan en una matriz polimérica. Para la precombinación, se usa una extrusora de doble tornillo (tipo ZSK 25) en combinación con un sistema de granulación bajo agua (UWG, están disponibles sistemas de ejemplo en Pfleiderer). La extrusora de doble tornillo tiene un diámetro de tornillo de 25 mm y una longitud de barril de 1050 mm. La etapa de precombinación del componente de aditivo funcional con un componente de poliestireno se lleva a cabo usando condiciones de funcionamiento similares a las descritas anteriormente, de una velocidad de 1000 rpm y una temperatura de aproximadamente 180°C y aproximadamente 200°C. Los materiales precombinados para la alimentación de polímeros se usaron en el procedimiento de dispersión mecánica.

Similar a lo descrito anteriormente, para el procedimiento de dispersión mecánica, la matriz de polímero se alimenta a una segunda extrusora co-rotatoria de doble tornillo equipada con dos líneas de líquido, una para el estabilizante y la otra para el poliol vehículo, y una tolva de granulado para la alimentación de polímeros. La segunda extrusora de doble tornillo tiene un diámetro de tornillo de 25 mm y una longitud de barril de 940 mm. La segunda extrusora trabaja a una temperatura de aproximadamente 180°C y 200°C y a una velocidad de 1000 rpm. El granulado de alimentación de polímero se alimenta a la primera sección del cilindro de la extrusora, donde se calienta y es transportado hacia adelante. Los líquidos se almacenan en un tanque calentado desde el cual se bombean a través de tubos calentados a las boquillas de inyección, ubicadas a lo largo del cilindro de la extrusora, por medio de una bomba de engranajes. Las muestras se filtran sobre filtros de malla de nailon (tamaño de poros: 150 µm).

Para la caracterización del producto, las muestras recogidas se envían para la determinación del contenido de sólidos (método de mini-RMN pulsado), mediciones de distribución del tamaño de partículas (técnica de dispersión de luz, realizada en un Beckman Coulter LS230) y mediciones de viscosidad (mediciones de cono y placa a diferentes velocidades de cizalladura).

Los ejemplos de trabajo 1A, 1B, 2A, 2B, 3 y 4 se preparan como se muestra a continuación:

Ejemplo de trabajo 1A: En primer lugar, el dióxido de titanio se precombina con poliestireno en una proporción de 50/50 en peso, utilizando la primera extrusora de doble tornillo y el sistema de granulación bajo agua. Por separado, la arcilla se precombina con el poliestireno en una proporción de 50/50 en peso, utilizando la primera extrusora de doble tornillo y el sistema de granulación bajo agua. Los pellets resultantes de los dos materiales precombinados se mezclan en seco con una proporción de 66/33 en peso (es decir, 66% en peso de poliestireno/óxido de titanio y 33% en peso de poliestireno/arcilla). En segundo lugar, el material mezclado seco resultante se añade a la segunda extrusora de doble tornillo a través de la tolva de granulado, con la velocidad de la extrusora ajustada a 1000 rpm. El estabilizante 1 se añade corriente abajo en la extrusora, y luego el poliol vehículo 1 se añade a la segunda extrusora de doble tornillo. El producto resultante incluye 30% en peso de sólidos (poliestireno/óxido de titanio y poliestireno/arcilla), 30% en peso del estabilizante 1 y 40% en peso del poliol vehículo 1. La temperatura en la entrada de la extrusora es de aproximadamente 180°C y aproximadamente 200°C a lo largo del resto de su longitud. La muestra de material resultante se recoge a la salida.

El poliol de copolímero resultante tiene un contenido de sólidos de 36% en peso (se cree que es 30% en peso de una fase basada en poliestireno y 6% en peso de una fase basada en el estabilizante 1). La carga efectiva del dióxido de titanio es de 10% en peso y la carga efectiva de la arcilla es de 5%. El poliol de copolímero tiene una viscosidad de 9500 cP y un tamaño de partículas medio de 2.8 µm. El perfil de distribución del tamaño de partículas se muestra en la Fig. 2. Además, se llevó a cabo un análisis adicional del poliol para ver la incorporación de la carga en el polímero, y la imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) resultante se muestra en la Fig. 3. Para las imágenes de SEM, se utiliza un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 FEGSEM que funciona con un voltaje de aceleración de 10-20 kV y que utiliza detectores BSE y SE para obtener imágenes de las muestras.

Ejemplo de trabajo 1B: En primer lugar, la hidrotalcita se precombina con el poliestireno en una proporción de 25/75 en peso. En segundo lugar, el material resultante se añade a la segunda extrusora de doble tornillo, con la velocidad ajustada en 1000 rpm. El estabilizante 1 se añade corriente abajo en la extrusora, y luego se añade el poliol vehículo 2 a la extrusora. El producto resultante incluye 35% en peso de sólidos (Poliestireno/Hidrotalcita), 35% en peso del estabilizante 1 y 30% en peso del poliol vehículo 2. La temperatura en la entrada de la extrusora es de aproximadamente 180°C y aproximadamente 200°C a lo largo del resto de su longitud. La muestra de material resultante se recoge a la salida. El poliol de copolímero resultante tiene una viscosidad de 4540 cP y un tamaño de partículas medio de 5.0 µm. El perfil de distribución del tamaño de partículas se muestra en la Fig. 4.

Con referencia a las Figs. 2 y 4, se ve que la distribución general del tamaño de partículas mejora para el ejemplo de trabajo 1A en relación con el ejemplo de trabajo 1B. En particular, para el ejemplo de trabajo 1A, el intervalo de tamaños

de partículas es mayor que de 0 a 20 μm . En contraste, para el ejemplo de trabajo 1B, el intervalo es mayor que de 0 a 40 μm . Por consiguiente, con el uso de la mezcla precombinada en el ejemplo de trabajo 1A, se puede lograr una mejora de 50% (es decir, disminución del intervalo global) en la distribución del tamaño de partículas en relación con el ejemplo de trabajo 1B. Dicho de otra manera, el uso de una combinación de un componente mineral que tiene un tamaño de partículas medio relativamente más alto (p. ej., de 1 μm a 15 μm) tal como la arcilla y un componente de óxido metálico que tiene un tamaño de partículas medio relativamente bajo (p. ej., menor de 1 μm), tal como el dióxido de titanio, da como resultado una mejora significativa en la distribución del tamaño de partículas, en comparación con el uso de solo un mineral tal como la hidrotalcita que tiene un tamaño de partículas medio relativamente bajo (p. ej., menor de 1 μm). En otras palabras, el óxido de titanio permite el uso de partículas grandes, a la vez que todavía proporciona una distribución del tamaño de partículas relativamente más estrecha.

Ejemplo de trabajo 2A: En primer lugar, el dióxido de titanio se precombina con poliestireno en una proporción de 50/50 en peso, utilizando la primera extrusora de doble tornillo y el sistema de granulación bajo agua. Por separado, la arcilla se precombina con el poliestireno en una proporción de 50/50 en peso, utilizando la primera extrusora de doble tornillo y el sistema de granulación bajo agua. Los pellets resultantes de los dos materiales precombinados se mezclan en seco con una proporción de 66/33 en peso (es decir, 66% en peso de poliestireno/óxido de titanio y 33% en peso de poliestireno/arcilla). En segundo lugar, el material mezclado seco resultante se añade a la segunda extrusora de doble tornillo a través de la tolva de granulado, con la velocidad de la extrusora ajustada a 1000 rpm. El estabilizante 1 se añade corriente abajo en la extrusora, y luego se añade el poliol vehículo a la extrusora. El producto resultante incluye 20% en peso de sólidos (poliestireno/óxido de titanio y poliestireno/arcilla), 20% en peso del estabilizante 1 y 60% en peso del poliol vehículo 1. La temperatura en la entrada de la extrusora es de aproximadamente 180°C y aproximadamente 200°C a lo largo del resto de su longitud. La muestra de material resultante se recoge a la salida.

El copolímero de poliol resultante tiene un contenido de sólidos de 24% en peso (se cree que es 20% en peso de una fase basada en poliestireno y 4% en peso de una fase basada en estabilizante). La carga efectiva del dióxido de titanio es 6.66% en peso y la carga efectiva de la arcilla es 3.33%. El copolímero de poliol tiene una viscosidad de 3200 cP y un tamaño de partículas medio de 4.5 μm . El perfil de distribución del tamaño de partículas se muestra en la Fig. 5.

Con referencia a la Fig. 5, se muestra que la distribución del tamaño de partículas mejora aún más en relación con las Figs. 2 y 3. En particular, se ve que en la Fig. 5, se produce una distribución similar a un patrón gaussiano a lo largo del intervalo estrecho de 0 a 25 μm , lo cual puede indicar que la distribución de los sólidos ha mejorado.

Ejemplo de trabajo 2B: En primer lugar, la arcilla se precombina con el poliestireno en una proporción de 50/50 en peso. En segundo lugar, el material resultante se añade a la segunda extrusora de doble tornillo, con la velocidad ajustada a 1000 rpm. El estabilizante 1 se añade corriente abajo en la extrusora, y luego se añade el poliol vehículo 1 a la extrusora. El producto resultante incluye 10% en peso de sólidos (poliestireno/arcilla), 10% en peso del estabilizante 1 y 80% en peso del poliol vehículo 1. La temperatura en la entrada de la extrusora es de aproximadamente 180°C y aproximadamente 200°C a lo largo del resto de su longitud. La muestra de material resultante se recoge a la salida.

El copolímero de poliol resultante tiene un contenido de sólidos de 12% en peso (se cree que es 10% en peso de una fase basada en poliestireno y 2% en peso de una fase basada en estabilizante). La carga efectiva de la arcilla es de 5%. El copolímero de poliol tiene una viscosidad de 3000 cP y un tamaño de partículas medio de 5.0 μm . El perfil de distribución del tamaño de partículas se muestra en la Fig. 6, cuyo intervalo de 0.7 μm a 50 μm es significativamente más amplio que la distribución del tamaño de partículas producida para los ejemplos de trabajo 1 a 3.

Además, haciendo referencia a los ejemplos de trabajo 1A, 2A y 2B, se encuentra que cuando la arcilla se precombina con poliestireno, el contenido de sólidos del polímero de copolímero resultante puede ser significativamente menor que cuando tanto la arcilla como el dióxido de titanio se precombinan con el poliestireno, p. ej., 100% mayor que solo arcilla. Además, se cree que mezclar primero dióxido de titanio con arcilla y luego precombinar el material resultante con poliestireno puede ayudar a aumentar el contenido de sólidos totales del copolímero de poliol resultante. Por consiguiente, realizaciones de ejemplo incluyen al menos un óxido metálico tal como óxido de titanio precombinado con poliestireno, y pueden incluir adicionalmente otro aditivo funcional (tal como la carga de alta densidad, la resina epoxídica sólida o la resina de poliéster sólida).

Ejemplo de trabajo 3: En primer lugar, la resina epoxídica sólida se precombina con poliestireno en una proporción de 40/60 en peso, utilizando la primera extrusora de doble tornillo y el sistema de granulación bajo agua. En segundo lugar, el material mezclado seco resultante se añade a la segunda extrusora de doble tornillo a través de la tolva de granulado, con la velocidad de la extrusora ajustada a 1000 rpm. El estabilizante 1 se añade corriente abajo en la extrusora, y luego se añade el poliol vehículo 1 a la extrusora. El producto resultante incluye 20% en peso de sólidos (poliestireno/resina epoxídica), 20% en peso del estabilizante 1 y 60% en peso del poliol vehículo 1. La temperatura en la entrada de la extrusora es de aproximadamente 180°C y aproximadamente 200°C a lo largo del resto de su longitud. La muestra de material resultante se recoge a la salida.

El copolímero de poliol resultante tiene un contenido de sólidos de 24% en peso (se cree que es 20% en peso de una fase basada en poliestireno y 4% en peso de una fase basada en estabilizante). El copolímero de poliol tiene una

viscosidad de 10800 cP y un tamaño de partículas medio de 17 μm . El perfil de distribución del tamaño de partículas se muestra en la Fig. 7. Además, se llevó a cabo un análisis adicional del polioli para ver la incorporación de la carga en el polímero, y la imagen resultante del microscopio electrónico de barrido (SEM) se muestra en la Fig. 8. Para las imágenes de SEM, se utiliza un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 FEGSEM que funciona a un voltaje de aceleración de 10-20 kV y que usa detectores BSE y SE para obtener imágenes de las muestras.

Ejemplo de trabajo 4: En primer lugar, el poli(ácido láctico) sólido se precombina con poliestireno en una proporción de 33/66 en peso, utilizando la primera extrusora de doble tornillo y el sistema de granulación bajo agua. En segundo lugar, el material mezclado seco resultante se añade a la segunda extrusora de doble tornillo a través de la tolva de granulada, con la velocidad de la extrusora ajustada a 1000 rpm. El estabilizante 1 se añade corriente abajo en la extrusora, y luego se añade el polioli vehículo 1 a la extrusora. El producto resultante incluye 35% en peso de sólidos (poliestireno/resina epoxídica), 35% en peso del estabilizante 1 y 30% en peso del polioli vehículo 1. La temperatura en la entrada de la extrusora es de aproximadamente 180°C y aproximadamente 200°C a lo largo del resto de su longitud. La muestra de material resultante se recoge a la salida.

El copolímero de polioli resultante tiene un contenido de sólidos de 24% en peso (se cree que es 20% en peso de una fase basada en poliestireno y 4% en peso de una fase basada en estabilizante). El copolímero de polioli tiene una viscosidad de 7900 cP y un tamaño de partículas medio de 2.9 μm . El perfil de la distribución del tamaño de partículas se muestra en la Fig. 9. Además, se llevó a cabo un análisis adicional del polioli para ver la incorporación de la carga en el polímero, y la imagen resultante del microscopio electrónico de barrido (SEM) se muestra en la Fig. 10. Para las imágenes de SEM, se utiliza un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 FEGSEM que funciona a un voltaje de aceleración de 10-20 kV y que usa detectores BSE y SE para obtener imágenes de las muestras.

Preparación de espumas de poliuretano

Se utilizan principalmente los siguientes materiales adicionales para formar muestras de espuma de poliuretano:

CPP A modificado	Un copolímero de polioli preparado como se ha descrito anteriormente, que incluye óxido de titanio precombinado (aditivo funcional) y poliestireno, que tiene un índice de hidroxilo de 18 a 20 mg de KOH/g y una viscosidad de 7650 mPa*s (a 25°C, 10 s ⁻¹).
CPP B modificado	Un copolímero de polioli preparado como se ha descrito anteriormente, que incluye retardante de llama 3 (aditivo funcional) y poliestireno precombinados, que tiene un índice de hidroxilo de 24 a 26 mg de KOH/g y una viscosidad de 3260 mPa*s (a 25°C, 10 s ⁻¹).
CPP C modificado	Un copolímero de polioli preparado como se ha descrito anteriormente, que incluye retardante de llama 4 (aditivo funcional) y poliestireno precombinados, que tiene un índice de hidroxilo de 24 a 26 mg de KOH/g y una viscosidad de 3050 mPa*s (a 25°C, 10 s ⁻¹).
CPP 1	Un copolímero de polioli de poliéter injertado que tiene un contenido de sólidos de 39% en peso a 42% en peso, un índice de hidroxilo de 19.5 a 23.0 mg de KOH/g y una viscosidad de 4750 a 6250 mPa*s (disponible como SPECFLEX™ NC 700 de The Dow Chemical Company).
CPP 2	Un copolímero de polioli preparado usando el mismo procedimiento que el CPP A modificado, excepto que se excluye la etapa de precombinación y no se usa óxido de titanio para formar el copolímero de polioli. En consecuencia, el CPP 2 se prepara usando 30% en peso de poliestireno dispersado en 40% en peso de polioli vehículo 1 usando 30% en peso de estabilizante 2 (es decir, 30% en peso de alimentación de polímero/30% en peso de estabilizante 2/40% en peso de polioli vehículo), y tiene un contenido total de sólidos de 36% en peso, un tamaño de partículas medio de 4.01 μm y una viscosidad de 7400 mPa*s (a 25°C, 10 s ⁻¹).
Polioli A	Un polioli de poliéter que tiene un peso molecular medio en número de 6000 g/mol, una funcionalidad de hidroxilo nominal de 3 y un número de hidroxilo de 29 KOH mg/g (disponible como VORANOL™ 6150 de The Dow Chemical Company).
Polioli B	Un polioli de poliéter que tiene un peso molecular medio en número de 3000 g/mol, una funcionalidad de hidroxilo nominal de 3 y un número de hidroxilo de 56 KOH mg/g (disponible como VORANOL™ WK 3138 de The Dow Chemical Company).
DEOA	Dietanolamina
Aditivo	Un aditivo de poliuretano (disponible como ORTEGOL® 204 de Evonik Industries).
Catalizador A	Un catalizador que incluye 70 por ciento de éter de bis(2-dimetilaminoetilo) (disponible como Niox™ A-1 de Momentive).
Catalizador B	Un catalizador de amina terciaria (disponible como Dabco® 33-LV de Air Products)

Catalizador C	Octoato estannoso (disponible en Sigma-Aldrich).
Catalizador D	Un catalizador de acción retardada (disponible como Niox™ A-300 de Momentive).
Retardante de llama 5 (FR5)	Melamina (disponible en Sigma-Aldrich).
Tensioactivo A	Un tensioactivo de silicona (disponible como TEGOSTAB® B-8783 LF2 de Evonik Industries).
Tensioactivo B	Un tensioactivo de silicona (disponible como TEGOSTAB® B-8715 LF de Evonik Industries).
Tensioactivo C	Un tensioactivo de silicona (disponible como TEGOSTAB® B-8738 LF de Evonik Industries).
Isocianato A	Una composición de isocianato que tiene una mezcla de los isómeros 2,4 y 2,6 de tolueno-diisocianato (TDI) en una relación de 80% en peso a 20% en peso (disponible como VORANATE™ T-80 de The Dow Chemical Company).
Isocianato B	Una composición de isocianato que tiene una mezcla de 80% en peso de una mezcla de los isómeros 2,4 y 2,6 de tolueno-diisocianato (TDI) en una relación de 80% en peso a 20% en peso; y 20% en peso de metilendifenildiisocianato polimérico (MDI) (disponible como SPECFLEX™ TM 20 de The Dow Chemical Company).

Espumas moldeadas de alta resiliencia

5 La Tabla 3, a continuación, se refiere a muestras de espuma de poliuretano moldeada que se preparan usando el modificador CPP A (ejemplo de trabajo 5), el modificador CPP B (ejemplo de trabajo 6) y el modificador CPP C (ejemplo de trabajo 7) en relación con una muestra de espuma de poliuretano moldeada preparada usando un copolímero de poliol que no incluye un aditivo funcional precombinado y un poliol (ejemplos comparativos A y B), y en relación con una muestra de espuma de poliuretano moldeada preparada usando solo un copolímero de poliol que no incluye un aditivo funcional precombinado (ejemplo comparativo C). Como se describe a continuación, se obtienen mejoras significativas con respecto al envejecimiento y al comportamiento frente al fuego. En particular, los ejemplos de trabajo 10 5 a 7 y los ejemplos comparativos A y C se preparan de acuerdo con las siguientes formulaciones respectivas y se evalúan de la siguiente manera:

Tabla 3

	Ejemplo de trabajo 5	Ejemplo de trabajo 6	Ejemplo de trabajo 7	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo comparativo C
Formulación de poliol del componente reactivo con isocianato (partes en peso)						
CPP A modificado	29.0	--	--	--	--	--
CPP B modificado	--	60.0	--	--	--	--
CPP C modificado	--	--	60.0	--	--	--
CPP 1	--	--	--	30.0	--	--
CPP 2	--	--	--	--	33.0	--
Poliol A	71.0	40.0	40.0	70.0	67.0	100.0
Resto del componente reactivo con isocianato (partes en peso)						
DEOA	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Catalizador A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Catalizador B	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Catalizador D	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tensioactivo B	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Tensioactivo C	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Agua	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Componente de isocianato						
Índice (cantidad relativa de isocianato B)	100	100	100	100	100	100
Propiedades de las muestras de espuma moldeada						

Olor a espuma	Leve	Leve	Leve	Estirénico	Leve	Leve
Estructura de celdas	Bien	Bien	Grande	Bien	Bien	Bien
Tiempo de salida (s)	62	67	64	66	64	71
Tiempo de desmoldeo (min)	5	5	5	5	5	5
Peso del fragmento (g)	403	404	400	402	395	403
Propiedades de las muestras de espuma cortada						
Densidad del núcleo (kg/m ³)	41.3	41.4	43.4	41.6	40.0	43.3
CFD a 50% (kPa)	4.1	5.0	5.6	5.0	4.5	3.5
Histéresis (%)	82.0	78.3	78	80.1	80.5	83.5
Flujo de aire (l.s ⁻¹ (cfm))	2.22 (4.7)	2.22 (4.7)	1.60 (3.4)	2.17 (4.6)	2.26 (4.8)	2.12 (4.5)
Resiliencia (%)	70	67	63	66	67	70
CS de 50% (% CD)	7.2	7.8	7.8	7.5	6.8	6.6
CS de 75% (% CD)	5.2	6.6	6.5	6.4	6.4	5.1
Ensayo de comportamiento frente al fuego (FR CAL 117)						
Longitud carbonizada (cm)	9	10	8	11	9	11
Duración de la llama (s)	2	0	0	3	3	4

Los ejemplos de trabajo 5 a 7 y los ejemplos comparativos A a C se preparan pesando los componentes (p. ej., agua, catalizadores, tensioactivos, etc.) en un vaso de plástico. Luego, se realiza una premezcla a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) de los componentes enumerados para la respectiva formulación de polioli del componente reactivo con isocianato y el resto respectivo del componente reactivo con isocianato. Después de 30 segundos, se añade el componente de isocianato mientras se agita continuamente, y luego, tres segundos después, la mezcla de reacción resultante se vierte en un molde metálico (un molde de aluminio de 30 x 30 x 10 cm) mantenido a 60°C. A continuación, el molde se cierra con una tapa y el tiempo de desmoldeo resultante se da en la Tabla 3.

Con referencia a la Tabla 3, se ve que los ejemplos de trabajo 5 a 7 han mejorado las propiedades de comportamiento frente al fuego con respecto al ensayo FR CAL 117, ya que la duración de la llama se reduce o evita. Además, se ve que los ejemplos de trabajo 5 a 7 y los ejemplos comparativos A a C tienen propiedades de espuma similares con respecto a la densidad, deflexión de la fuerza de compresión, histéresis, flujo de aire, resiliencia, deformación permanente por compresión y la estructura de celdas. Por lo tanto, se muestra que los ejemplos de trabajo 5 a 7 que incluyen copolímeros de polioles modificados forman propiedades de espuma similares en comparación con los ejemplos comparativos A a C, con los beneficios mejorados asociados con la adición de los beneficios asociados a los aditivos funcionales. Por ejemplo, el comportamiento frente al fuego de los ejemplos de trabajo 5 a 7 mejora o es comparable en relación con los ejemplos comparativos A a C. Además, con respecto al ejemplo comparativo A, se produce un olor estirénico a medida que se produce el CPP 1 a partir de la polimerización in situ de monómeros de estireno, por lo tanto contiene trazas de monómero de estireno residual. Se observa que en los ejemplos de trabajo 5 a 7, dicho olor estirénico puede no producirse ya que el poliestireno se funde a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del polímero de poliestireno.

Además, con respecto a los aditivos funcionales, en referencia a la Fig. 11A, también se evalúa en el ejemplo de trabajo 5 y los ejemplos comparativos A y B el envejecimiento cuando se exponen al sol y a la radiación de la luz. En particular, la Fig. 11A ilustra el lado superior del ejemplo de trabajo 5 (etiquetado como 4/1), el ejemplo comparativo A (etiquetado como 2/1) y el ejemplo comparativo B (etiquetado como 3/1), después de la exposición a aproximadamente seis (6) meses de sol y radiación de luz. El ejemplo de trabajo 5 (la muestra en el medio) demuestra significativamente menos amarillamiento en relación con el ejemplo comparativo A y el ejemplo comparativo B. La Fig. 11B ilustra el lado inferior de las muestras del ejemplo de trabajo 5, el ejemplo comparativo A y el ejemplo comparativo B mostradas en la Fig. 11A, en las que el lado inferior no estuvo directamente expuesto al sol y a la radiación de luz durante el período de seis meses. El ejemplo de trabajo 5 demuestra un aspecto similar tanto al ejemplo comparativo A como al ejemplo comparativo B.

El olor de la espuma se observa mediante un ensayo objetivo de olor. La estructura de celdas se inspecciona visualmente. El tiempo de salida se observa visualmente e indica el tiempo cuando una masa espumante alcanza los orificios de ventilación en un molde. El tiempo de desmoldeo se observa visualmente e indica el tiempo en que una espuma se puede desmoldar sustancialmente sin deformación. La densidad se mide según la norma ISO 3386. El CFD (es decir, la deflexión por fuerza de compresión) es una medida de firmeza (o rigidez) con una deflexión de 50%, y se mide según la norma ISO 3386. La histéresis y el flujo de aire a través de la espuma se miden según la norma ASTM D-3574. La resiliencia de la espuma se mide según la norma ASTM 3574. La resistencia al desgarro se mide según la norma ASTM D-624. La deformación permanente por compresión (CS) se mide según la norma ISO 1856. La deformación permanente por compresión del 75% es una medida de la deformación permanente de una muestra

de espuma después de haber sido comprimida al 75% de su espesor original entre dos placas de metal durante un período de tiempo y condiciones de temperatura controlados. Del mismo modo, la deformación permanente por compresión al 50% es una medida de la deformación permanente de una muestra de espuma después de haber sido comprimida al 50% de su espesor original.

- 5 Para los ensayos de comportamiento frente al fuego, FR Cal 117 se refiere a los ensayos de acuerdo con el Departamento de Asuntos del Consumidor del Estado de California, Oficina de Mobiliario Doméstico y Aislamiento Térmico, Boletín Técnico 117 (Requirements, Test Procedure and Apparatus for Testing the Flame Retardance of Resilient Filling Materials Used in Upholstered Furniture) de marzo de 2000, sección A, parte 1 (Cal 117). FR Cal 117 es un ensayo de combustión vertical. Para el ensayo, las espumas se cortan en muestras (304.8 mm x 76.2 mm x 12.7 mm) usando una sierra eléctrica. Para cada formulación, se analizan 10 muestras (cinco antes del envejecimiento, 5 después del envejecimiento). Las muestras se exponen a una llama durante 12 segundos y luego se registran la longitud carbonizada y la duración de la llama (AFT).

Espumas flexibles de crecimiento libre

- 15 La Tabla 4, a continuación, se refiere a muestras de espuma de poliuretano flexible que se preparan usando el modificador CPP A (ejemplos de trabajo 8 a 11) en relación con muestras de espuma de poliuretano flexible preparadas usando CPP 1 y óxido de titanio como componentes separados (ejemplos comparativos D a G), y en relación con una muestra de espuma de poliuretano flexible preparada usando una mezcla de dos polioles (ejemplo comparativo H). En particular, los ejemplos de trabajo 6 a 9 y los ejemplos comparativos D a H se preparan de acuerdo con las siguientes formulaciones respectivas y se evalúan de la siguiente manera:

20 Tabla 4

	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. D	Ej. E	Ej. F	Ej. G	Ej. H
Formulación de poliol del componente reactivo con isocianato (partes en peso)									
CPP A modificado	10.0	20.0	30.0	50.0	--	--	--	--	--
CPP 1	--	--	--	--	8.0	16.0	25.0	41.0	--
Óxido de titanio	--	--	--	--	1.8	3.5	5.3	8.6	--
Poliol A	68.0	58.0	48.0	28.0	70.0	62.0	53.0	37.0	78.0
Poliol B	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Resto del componente reactivo con isocianato (partes en peso)									
DEOA	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Aditivo	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Catalizador A	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Catalizador B	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tensioactivo A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
SO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Componente de isocianato									
Índice (cantidad relativa de isocianato A)	105	105	105	105	105	105	105	105	105
Ensayo de decoloración									
Color en tiempo = 0	1.3	1.5	1.2	1.2	2.6	3.8	5.0	5.0	1.7
Color en tiempo = 10 horas	15.2	12.4	10.5	8.5	9.5	10.2	10.3	10.5	18.0

- 25 Los ejemplos de trabajo 8 a 11 y los ejemplos comparativos D a H se preparan pesando los componentes en un vaso de plástico. Luego, mezclando previamente a 2000 RPM y temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) 200 gramos de peso total de los componentes enumerados para la formulación de poliol respectiva del componente reactivo con isocianato y el resto respectivo del componente reactivo con isocianato. Después de 30 segundos, se añade el componente de isocianato mientras se agita continuamente, y luego, tres segundos después, la mezcla de reacción resultante se vierte en una caja de cartón de 20 x 20 x 20 cm y se deja elevar. El curado posterior se lleva a cabo colocando la muestra de espuma resultante, mientras todavía está en la caja de cartón, en un horno calentado a 140°C durante un período de 5 minutos.

- 30 La consideración especial para preparar los ejemplos comparativos D a G es la inclusión de una etapa inmediatamente antes de premezclar los componentes del componente reactivo con isocianato, etapa que incluye mezclar el óxido de titanio con el CPP 1. En particular, el óxido de titanio puede tener problemas de estabilidad (p. ej., vida en anaquel

corta) en una formulación de polioli. Esta etapa adicional de mezclar aditivos funcionales como el óxido de titanio con copolímero de polioli se evita proporcionando el aditivo funcional directamente en el copolímero de polioli. Además, se observa que los ejemplos de trabajo 8 a 11 permiten cargar una gran cantidad de óxido de titanio en la formulación y proporcionan el beneficio adicional de un color más blanco tanto inicialmente como después de 10 horas, lo que se logra sin comprometer la estabilidad/vida en anaquel de las formulaciones. Se observa que para los ejemplos de trabajo 8 a 11, la cantidad total de TiO_2 se estima que es respectivamente 1.8, 3.5, 5.3 y 8.6 partes en peso.

Con referencia a la Tabla 4, las muestras de espuma de poliuretano flexible se evalúan para determinar el cambio de color durante los ensayos de decoloración. Para el ensayo, las muestras de espuma se cortan en piezas de 11 cm x 7.5 cm x 1 cm. La tasa de decoloración de la espuma por UV se determina usando un meteorómetro QUV equipado con tubos fluorescentes de 350 nm. Los valores de Delta b para espumas se registran con un colorímetro a las 0, 2, 4, 6, 8 y 10 horas de exposición a rayos UV. Se mantiene una temperatura de la cámara de 35°C mientras las muestras se exponen a la luz UV. Además, se observa que los ejemplos de trabajo 8 a 11 pueden proporcionar la ventaja adicional de una estabilidad de almacenamiento mejorada.

Cada uno de los ejemplos de trabajo 8, 9, 10 y 11 demuestra un valor de color inicial más bajo, lo que indica que el color inicial de las muestras mejora en relación con los ejemplos comparativos D a H. Además, los ejemplos de trabajo 8 a 11 demuestran un buen valor de color después de 10 horas con respecto a los ejemplos comparativos D a H.

Espumas de crecimiento libre CMHR

La Tabla 5, a continuación, se refiere a muestras de espuma de poliuretano moldeada de alta resiliencia y combustión modificada (CMHR) que se preparan usando el modificador CPP A (ejemplo de trabajo 12), modificador CPP B (ejemplo de trabajo 13) y modificador CPP C (ejemplo de trabajo 14) con respecto a una muestra de espuma de poliuretano moldeada CMHR preparada usando un copolímero de polioli que no incluye un aditivo funcional (ejemplos comparativos I y J), y con respecto a una muestra de espuma de poliuretano moldeada CMHR preparada usando una mezcla de dos polioles (ejemplo comparativo K). En particular, los ejemplos de trabajo 12 a 14 y los ejemplos comparativos I a K se preparan de acuerdo con las siguientes formulaciones respectivas y se evalúan de la siguiente manera:

Tabla 5

	Ejemplo de trabajo 12	Ejemplo de trabajo 13	Ejemplo de trabajo 14	Ejemplo comparativo I	Ejemplo comparativo J	Ejemplo comparativo K
Formulación de polioli del componente reactivo con isocianato (partes en peso)						
CPP A modificado	20.0	--	--	--	--	--
CPP B modificado	--	20.0	--	--	--	--
CPP C modificado	--	--	20.0	--	--	--
CPP 1	--	--	--	10.0	--	--
CPP 2	--	--	--	--	22.0	--
Polioli A	58.0	58.0	58.0	68.0	56.0	78.0
Polioli B	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Resto del componente reactivo con isocianato (partes en peso)						
DEOA	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Aditivo	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Catalizador A	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Catalizador B	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Catalizador C	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Retardante de llama 5	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Tensioactivo A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Agua	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
Componente de isocianato						
Índice (cantidad relativa de isocianato A)	110	110	110	110	110	110
Propiedades						
Densidad del núcleo (kg/m^3)	34.3	33.0	34.4	35.2	34.3	35.9

	Ejemplo de trabajo 12	Ejemplo de trabajo 13	Ejemplo de trabajo 14	Ejemplo comparativo I	Ejemplo comparativo J	Ejemplo comparativo K
CFD de 50% (kPa)	3.9	3.4	3.6	4.0	4.3	4.0
Histéresis (%)	71.9	73.1	73.6	72.1	69.3	74.4
Flujo de aire (l.s ⁻¹ (cfm))	1.93 (4.1)	2.50 (5.3)	2.64 (5.6)	2.26 (4.8)	2.22 (4.7)	2.17 (4.6)
Resiliencia (%)	55	56	57	54	53	55
Resistencia al desgarro (N/m)	278	252	253	312	276	253
WCS a 70% (% CD)	22.7	19.1	16.1	20.2	29.3	11.0
CS de 75% (% CT)	5.5	5.4	5.5	5.3	6.2	4.3
CS de 90% (% CT)	7.0	6.2	6.4	6.1	6.5	4.9

Los ejemplos de trabajo 12 a 14 y los ejemplos comparativos 1 a K se preparan pesando los componentes en un vaso de plástico. Luego, premezclando a 2000 RPM y temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) 200 gramos de peso total de los componentes enumerados para la respectiva formulación de polioli del componente reactivo con isocianato y el resto respectivo del componente reactivo con isocianato. Después de 30 segundos, se añade el componente de isocianato mientras se agita continuamente, y luego, tres segundos después, la mezcla de reacción resultante se vierte en una caja de cartón de 20 x 20 x 20 cm y se deja crecer. El curado posterior se lleva a cabo colocando la muestra de espuma resultante, mientras todavía está en la caja de cartón, en un horno calentado a 140°C durante un período de 5 minutos.

- 5 Con referencia a la Tabla 5, se observa que se pueden preparar buenas espumas CMHR, que tienen un alto porcentaje en peso de retardante de llama, usando los copolímeros de polioles modificados. Dicho de otra manera, se encuentra que el uso de los copolímeros de polioles modificados de acuerdo con realizaciones ilustrativas, todavía permite una alta carga de otros aditivos tales como retardantes de llama, sin comprender las propiedades de la espuma y permitiendo todavía las diversas ventajas (p. ej., como se ha descrito anteriormente) asociadas con el uso de los copolímeros de polioles modificados. En particular, se muestra que los ejemplos de trabajo 12 a 14 que incluyen el CPP A modificado, el CPP B modificado y el CPP C modificado, respectivamente, proporcionan propiedades de espuma similares en comparación con los ejemplos comparativos I a K.

- 20 La densidad se mide según la norma ISO 3386. El CFD (es decir, la deflexión por fuerza de compresión) es una medida de firmeza (o rigidez) con una deflexión de 50%, y se mide según la norma ISO 3386. La histéresis y el flujo de aire a través de la espuma se miden según la norma ASTM D-3574. La resiliencia de la espuma se mide según la norma ASTM 3574. La resistencia al desgarro se mide según la norma ASTM D-624. La deformación permanente por compresión (CS) se mide según la norma ISO 1856. La deformación permanente por compresión de 75% es una medida de la deformación permanente de una muestra de espuma después de haber sido comprimida al 75% de su espesor original entre dos placas de metal durante un período de tiempo y condiciones de temperatura controlados.
- 25 Del mismo modo, la deformación permanente por compresión de 90% es una medida de la deformación permanente de una muestra de espuma después de que se ha comprimido a 90% de su espesor original.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un copolímero de polioli, que comprende:
 - (a) formar una composición polimérica termoplástica precombinada por combinación de 10% en peso a 90% en peso de un componente de aditivo funcional sólido con de 10% en peso a 90% en peso de un componente de poliestireno;
 - (b) fundir la composición polimérica termoplástica precombinada para formar una composición polimérica termoplástica fundida;
 - (c) combinar la composición polimérica termoplástica fundida con un componente de polioli vehículo en presencia de un componente estabilizante para formar una premezcla que incluye la composición polimérica termoplástica precombinada dispersada dentro de una fase continua del componente de polioli vehículo; y
 - (d) enfriar la premezcla para formar el copolímero de polioli.
2. El método según la reivindicación 1, en donde la composición polimérica termoplástica precombinada se forma en una primera extrusora y la fusión de la composición polimérica termoplástica precombinada se realiza en una segunda extrusora que está separada de la primera extrusora.
3. El método según la reivindicación 2, en donde la combinación de la composición polimérica termoplástica fundida con el componente de polioli vehículo se realiza en la segunda extrusora.
4. El método según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, que comprende además peletizar la composición polimérica termoplástica precombinada después de salir de la primera extrusora y antes de añadir la composición polimérica termoplástica precombinada a la segunda extrusora.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero de polioli tiene un contenido de sólidos de 10% en peso a 80% en peso, incluye de 5% en peso a 80% en peso de la composición polimérica termoplástica precombinada, incluye de 5% en peso a 60% en peso del componente estabilizante, y de 15% en peso a 90% en peso del componente de polioli vehículo.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente de aditivo funcional sólido incluye un aditivo funcional sólido que tiene un punto de fusión de al menos 200°C, seleccionándose el aditivo funcional sólido del grupo de un óxido metálico, un retardante de llama y una carga de alta densidad.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente de aditivo funcional sólido incluye un aditivo funcional sólido que tiene un punto de fusión inferior a 200°C, seleccionándose el aditivo funcional sólido del grupo de una resina epoxídica y una resina de poliéster.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la composición polimérica termoplástica precombinada incluye de 20% en peso a 70% en peso del óxido metálico, basado en el peso total de la composición polimérica termoplástica precombinada, siendo el óxido de metal un óxido de metal pigmento.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la composición polimérica termoplástica precombinada incluye de 20% en peso a 70% en peso, basado en el peso total de la composición polimérica termoplástica precombinada, del retardante de llama que es un retardante de llama sin halógenos.
10. Un copolímero de polioli preparado usando el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Un artículo de poliuretano que comprende el producto de reacción de:
 - (a) un componente de isocianato que incluye uno o más isocianatos; y
 - (b) un componente reactivo con isocianato que incluye el copolímero de polioli según la reivindicación 10.

FIG. 1

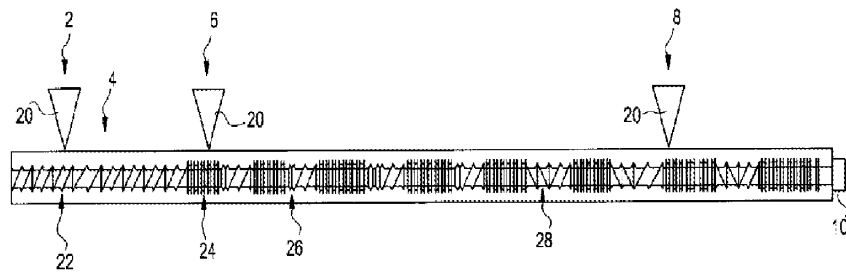


FIG. 2

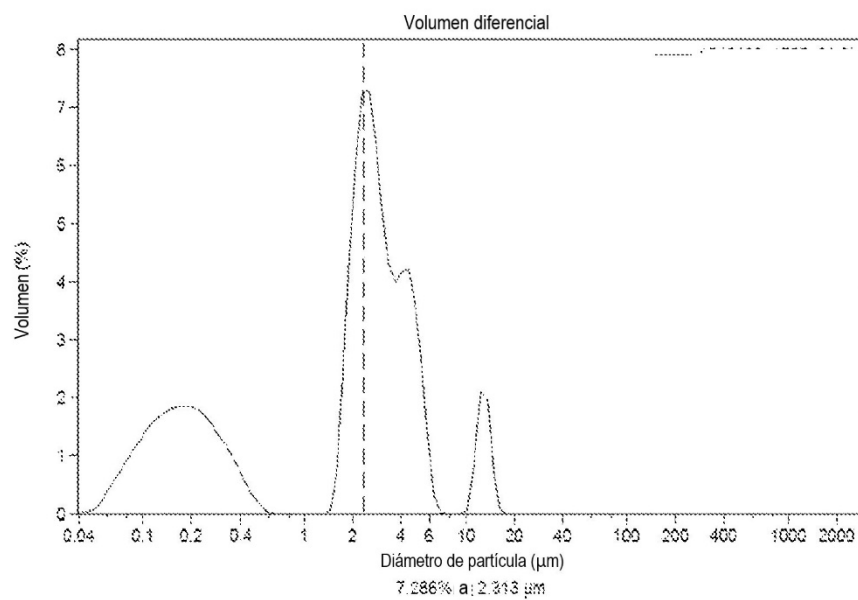


FIG. 3

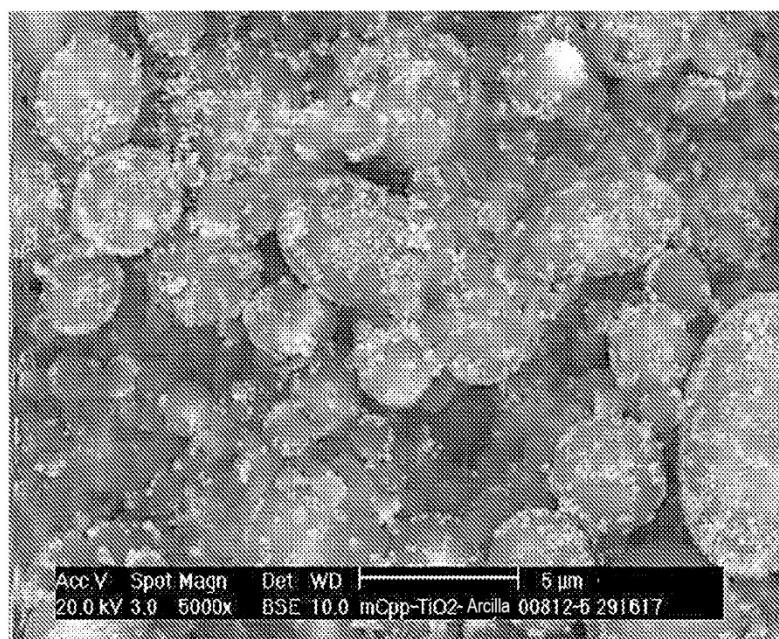


FIG. 4

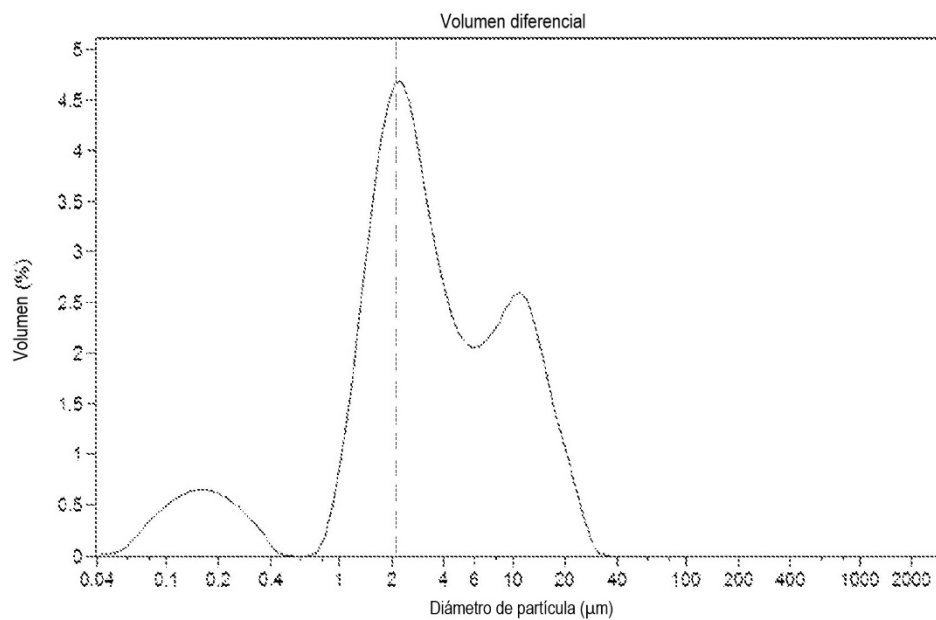


FIG. 5

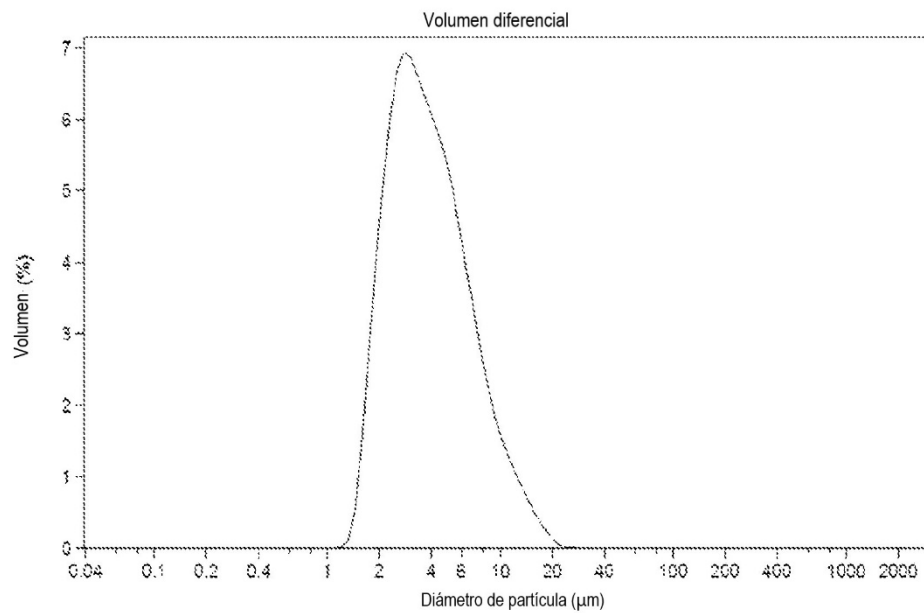


FIG. 6

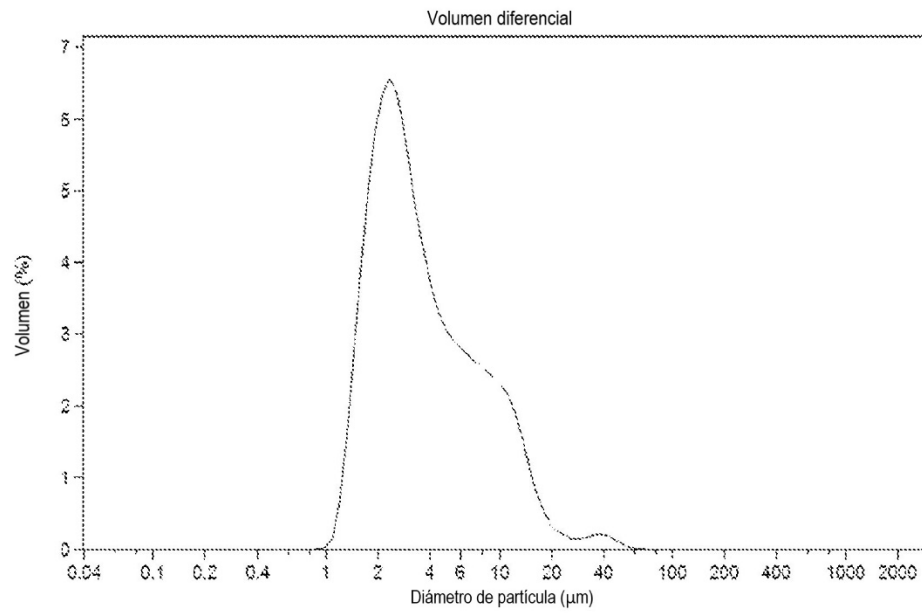


FIG. 7

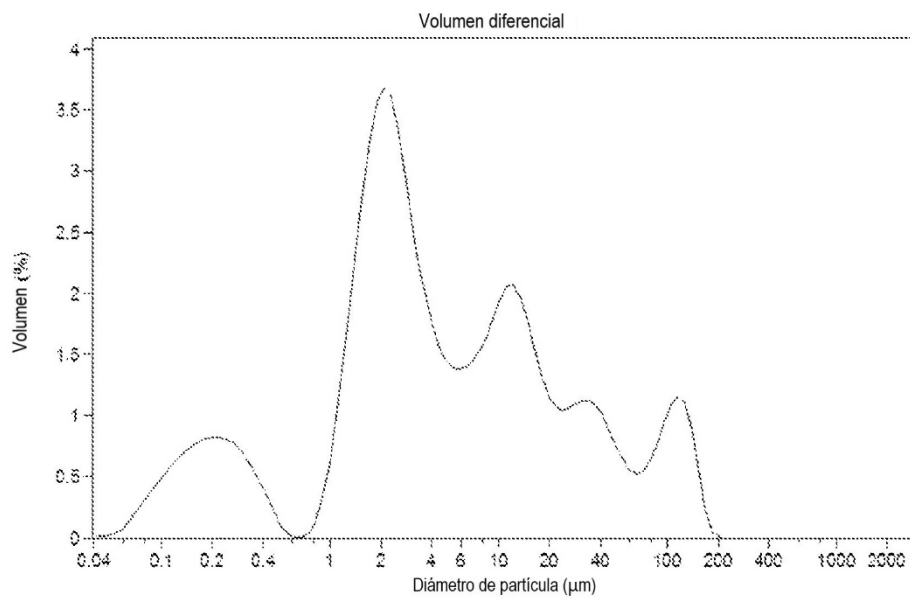


FIG. 8

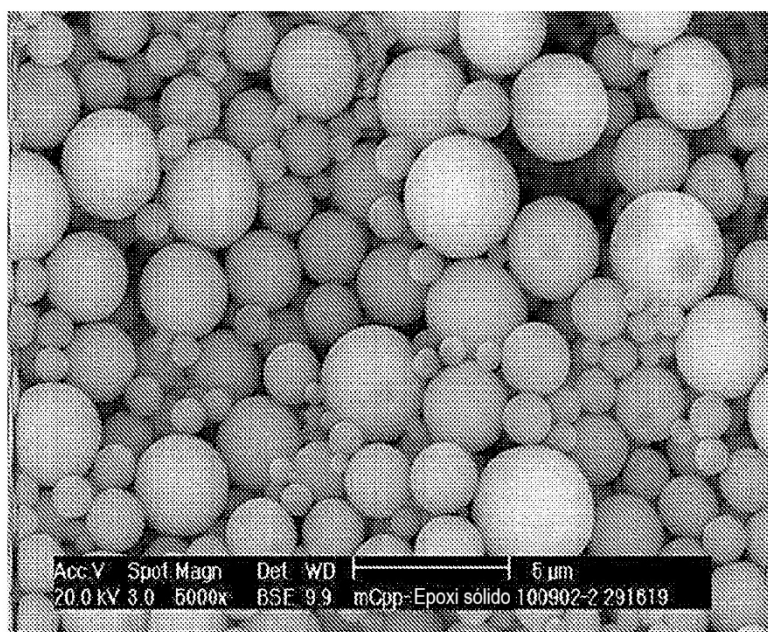


FIG. 9

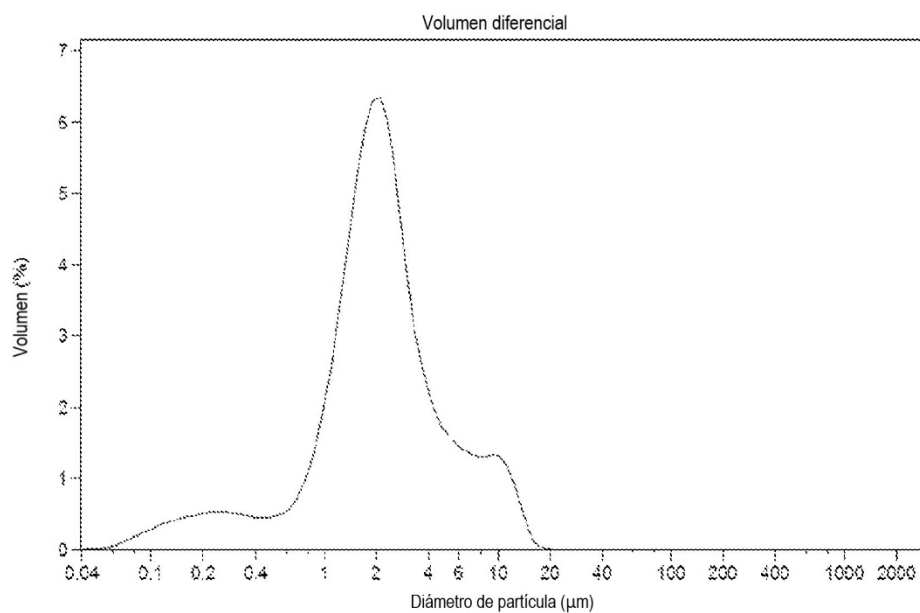


FIG. 10

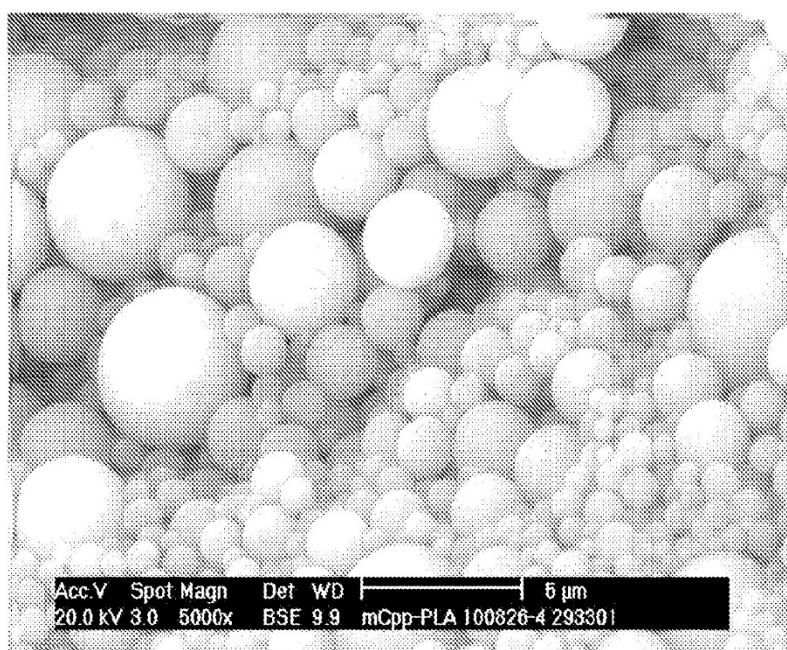


FIG. 11A

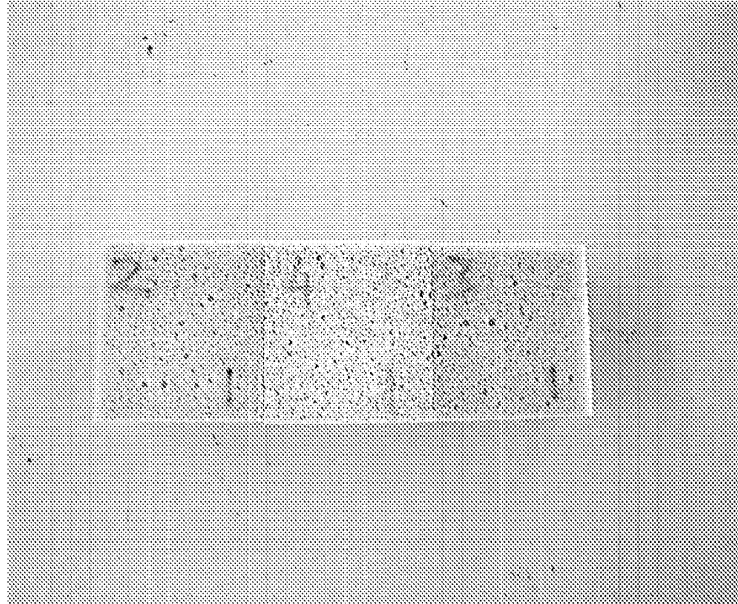


FIG. 11B

