

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 317**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2013 PCT/US2013/031403**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13148252**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2013 E 13712113 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2831135**

54 Título: **Polioles poliméricos sin estaño**

30 Prioridad:

30.03.2012 US 201261618085 P

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

11.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BORELLA, RICCO B.;
COOKSON, PAUL;
HOEHNENER, DANIEL y
CASATI, FRANCOIS M.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 805 317 T3

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

DESCRIPCIÓN

Poliolos poliméricos sin estaño

Campo de la invención

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

5 **Antecedentes de la invención**

Las espumas de poliuretano se producen mediante la reacción de poliisocianatos y polioles en presencia de un agente de expansión. Con el fin de mejorar la capacidad de carga y otras propiedades de la espuma, se han desarrollado los denominados productos de polioles poliméricos. Un tipo común de polioliol polimérico es una dispersión de partículas de polímero de vinilo en un polioliol. Ejemplos de polioles de partículas de polímero de vinilo incluyen los denominados polioles "SAN", que son dispersiones de estireno-acrilonitrilo. Otros tipos comunes de polioles poliméricos son los denominados polioles "PHD" (dispersiones de partículas de poliurea) y los denominados polioles "PIPA" (poliadiación de poliisocianato) (dispersiones de partículas de poliuretano y/o poliuretano-urea). Las partículas PIPA y PHD se pueden producir mediante la introducción del correaccionante o los correaccionantes apropiados en un polioliol o mezcla de polioles y haciendo reaccionar los correaccionantes junto con un poliisocianato para polimerizar los correaccionantes en presencia de un catalizador de sal de estaño tal como, por ejemplo, catalizadores de octoato estannoso, dimetilestaño y dibutilestaño. Sin embargo, existe el deseo de reducir el uso de catalizadores a base de estaño. El documento WO2010/151431 describe polioles poliméricos a base de aceite natural.

Por lo tanto, existe la necesidad de polioles poliméricos preparados usando menos catalizadores basados en estaño, o sin ningún catalizador basado en estaño.

20 **Compendio de la invención**

Formas de realización de la invención proporcionan polioles poliméricos elaborados con el uso de bajas cantidades de catalizadores a base de estaño, o sin ningún catalizador a base de estaño y procesos para fabricar los polioles poliméricos.

Formas de realización incluyen dispersiones de polioles poliméricos que incluyen una fase líquida de polioliol y una fase de partículas sólidas. Las dispersiones de polioles poliméricos están esencialmente sin estaño, tienen un contenido en sólidos de entre aproximadamente 20 y 50% en peso basado en el peso total de la dispersión de polioles poliméricos, y tienen una viscosidad a 20°C de menos de 9000 mPas. La fase de partículas sólidas tiene más del 90% en peso de partículas en la fase de partículas sólidas que tienen un diámetro de partículas de menos de 5 µm.

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una dispersión de polioliol polimérico, comprendiendo el método:

1) en una primera etapa, a) combinar al menos uno de un catalizador sin estaño, al menos uno de un polioliol y al menos uno de un correaccionante, donde el correaccionante tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, y b) introducir al menos un poliisocianato para crear un polioliol polimérico que tiene un primer contenido en sólidos; y

35 2) en una segunda etapa, a) introducir al menos uno de un correaccionante en el polioliol polimérico, donde el correaccionante tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, b) introducir al menos un poliisocianato para crear un polioliol polimérico que tiene un segundo contenido en sólidos;

40 donde existe un intervalo de tiempo entre la primera etapa y la segunda etapa de al menos 0,5 minutos hasta 15 minutos, donde el contenido en sólidos final varía entre 15 y 50% en peso basado en el peso total del polioliol polimérico que tiene un contenido en sólidos final, donde más del 90% en peso de partículas en la dispersión de polioliol polimérico tiene un diámetro de partículas de menos de 10 µm y donde el polioliol polimérico tiene una viscosidad a 20°C de menos de 15000 mPas. En un segundo aspecto, se proporciona una dispersión de polioliol polimérico producida usando el método del primer aspecto, donde la dispersión comprende una fase líquida de polioliol y una fase de partículas sólidas, donde la dispersión de polioliol polimérico está esencialmente sin estaño, tiene un contenido en sólidos de entre aproximadamente 20 y 50% en peso basado en el peso total de la dispersión de polioliol polimérico, tiene una viscosidad a 20°C de menos de 9000 mPas, y donde la fase de partículas sólidas comprende más del 90% en peso de partículas en la fase de partículas sólidas que tienen un diámetro de partículas de menos de 5 µm.

50 **Descripción de formas de realización de la invención**

Formas de realización de la presente invención proporcionan una mezcla de polioles poliméricos que incluye partículas PIPA y/o PHD que se han formado in situ en la mezcla de polioles. La mezcla de polioles poliméricos tiene un contenido en sólidos de entre 15% y 50% del peso de la mezcla de polioles poliméricos. Tal alto contenido en sólidos puede obtenerse manteniendo pequeños tamaños de partículas. Al menos el 90% en volumen de las partículas tienen

diámetros de partículas de menos de 10 µm. La formación in situ de las partículas PIPA y/o PHD de la mezcla de polioles poliméricos puede formarse sin la adición de ningún catalizador que comprenda estaño, de modo que la mezcla de polioles poliméricos puede tener presente una cantidad muy baja de estaño, si es que tiene.

5 La mezcla de polioles puede incluir cualquier tipo de poliol que sea conocido en la técnica e incluir los descritos en este documento y cualquier otro poliol disponible comercialmente. También se pueden usar mezclas de uno o más polioles para producir los polioles poliméricos según la presente invención.

Los polioles representativos incluyen poliéter-polioles, poliéster-polioles, resinas de acetal terminadas con polihidroxilo, aminas terminadas con hidroxilo. Polioles alternativos que pueden usarse incluyen polioles basados en carbonato de polialquileno y polioles basados en polifosfato.

10 Formas de realización abarcan poliéter-polioles preparados mediante la adición de un óxido de alquileno, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos, a un iniciador que tiene de 2 a 8, tal como, por ejemplo, de 2 a 6 átomos de hidrógeno activo. La catálisis para esta polimerización puede ser aniónica o catiónica, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro o un catalizador de complejo de cianuro de doble metal (DMC) como hexacianocobaltato de zinc o compuesto de fosfazeno cuaternario.

15 Ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas son agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico; y polihidroxilados, en particular alcoholes dihidroxilados a octohidroxilados o dialquileglicoles.

20 Iniciadores de poliol ejemplo incluyen, por ejemplo, etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, neopentilglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; glicerol; 1,6-hexanodiol; 2,5-hexanodiol; 1,4-butanodiol; 1,4-ciclohexano diol; etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis (hidroximetil)tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; alcohol dimerol (diol de 36 carbonos disponible de Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; aceite de ricino; aceite de semillas epoxidado; otros aceites de semillas modificados que contienen hidrógenos reactivos; 1,2,6-hexanotriol; y combinaciones de los mismos.

25 Los polioles pueden ser, por ejemplo, homopolímeros de poli(óxido de propileno), copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno en los que el contenido de poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso, polímeros de poli(óxido de propileno) rematados en óxido de etileno y copolímeros aleatorios rematados en óxido de etileno de óxido de propileno y óxido de etileno. Para aplicaciones de espuma en bloques, tales poliéteres pueden contener 2-5, especialmente 2-4, o 2-3, grupos hidroxilo principalmente secundarios por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400 a aproximadamente 3000, especialmente de aproximadamente 800 hasta aproximadamente 1750. Para aplicaciones de espuma moldeadas y en bloques de alta elasticidad, tales poliéteres pueden contener 2-6 o 2-4, grupos hidroxilo principalmente primarios por molécula y tener un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 3000, especialmente de aproximadamente 1200 a aproximadamente 2000. Cuando se usan mezclas de polioles, la funcionalidad promedio nominal (número de grupos hidroxilo por molécula) estará preferiblemente en los intervalos especificados anteriormente. Para espumas viscoelásticas, también se usan polioles de cadena más corta con índices de hidroxilo superiores a 150. Para la producción de espumas semirrígidas, se prefiere usar un poliol trifuncional con un índice de hidroxilo de 30 a 80.

40 Los poliéter polioles pueden contener una baja insaturación terminal (por ejemplo, menos de 0,02 meq/g o menos de 0,01 meq/g), tal como los elaborados con los llamados catalizadores de cianuro de doble metal (DMC) o pueden tener una insaturación superior a 0,02 meq/g, siempre que sea inferior a 0,1 meq/g. Los poliéster polioles típicamente contienen aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400-1500.

45 Las partículas PIPA y/o PHD que se forman in situ en la mezcla de polioles son el producto de reacción de al menos uno de un correaccionante y al menos un poliisocianato.

El al menos uno de un correaccionante puede tener un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno.

50 Si se desean partículas PHD, los correaccionantes que forman PHD pueden incluir aminas, tales como amoníaco, anilinas y anilinas sustituidas, y aminas grasas. Los correaccionantes que forman PHD también pueden incluir diaminas, tales como etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, alcanolaminas e hidrazina.

55 Si se desean partículas PIPA, los correaccionantes que forman PIPA pueden incluir dioles, trioles, tetraoles o alcoholes de mayor funcionalidad, tales como glicol, glicerol, quadrol, poliglicerina; y alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, 2-(2-aminoetoxietanol), hidroxietilpiperazina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina y sus mezclas. Otras alcanolaminas que pueden considerarse incluyen N-metiletanolamina, feniletanolamina y glicol amina. También es posible proporcionar una mezcla de PHD y PIPA formando correaccionantes para formar partículas híbridas de PHD-PIPA.

El al menos un poliisocianato puede ser aromático o alifático. Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen los isómeros 4,4'-, 2,4'- y 2,2'- de difenilmetano diisocianato (MDI), mezclas de los mismos y mezclas de MDI poliméricas y monoméricas, tolueno-2,4- y 2,6-diisocianatos (TDI), m- y p-fenilendiisocianato, clorofenilen-2,4-diisocianato, difenilen-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenil-metano-4,4'-diisocianato y difeniléterdiisocianato y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifeniléter.

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

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

El al menos un poliisocianato puede usarse en un índice de isocianato de entre aproximadamente 30 y aproximadamente 150, tal como entre aproximadamente 50 y aproximadamente 120, entre aproximadamente 60 y aproximadamente 110, o entre 60 y 90. El índice de isocianato puede mantenerse por debajo de 100 para mantener el correaccionante que forma PIPA y/o PHD presente en los iniciadores poliméricos. El índice de isocianato es la relación de grupos isocianato sobre átomos de hidrógeno reactivos con isocianato presentes en una formulación. Por lo tanto, el índice de isocianato expresa el porcentaje de isocianato realmente utilizado en una formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para reaccionar con la cantidad de hidrógeno reactivo con isocianato utilizado en una formulación.

Las partículas de PIPA y/o PHD que se forman in situ en la mezcla de polioli se pueden formar en presencia de un catalizador. Se pueden usar cantidades catalíticas de organometálicos. Los compuestos organometálicos útiles como catalizadores incluyen los de bismuto, plomo, estaño, titanio, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso, circonio, cromo, etc. Algunos ejemplos de estos catalizadores metálicos incluyen nitrato de bismuto, neodecanoato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, oleato de plomo, dilaurato de dibutilestaño, tributilestaño, tricloruro de butilestaño, cloruro de estaño y dimetilestaño, octoato de estaño, oleato de estaño, di-(2-etilhexoato) de dibutilestaño, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, glicolatos de estaño, acetil acetato de hierro, etc. El catalizador se usa para acelerar la reacción del isocianato con el correaccionante, tal como los grupos hidroxilo o amina secundaria o primaria de las alcanolaminas o los grupos amina primaria o secundaria del correaccionante a base de amina. En ciertas formas de realización se usan catalizadores que no comprenden estaño.

Formas de realización también incluyen el uso de catalizadores de amina terciaria tales como DABCO 33 LV (un 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano o trietilendiamina) o POLYCAT 77 (un bis-(dimetilaminopropil)metilamina) como cocatalizador además del catalizador metálico. Formas de realización también incluyen un catalizador sin estaño tal como catalizadores de sales metálicas basados en un ácido graso, tal como KOSMOS EF (un ricinoleato estannoso); KOSMOS 54 (un ricinoleato de zinc), octoato de zinc o DABCO MB20 (neodecanoato de bismuto). En algunas formas de realización, se usa una combinación de catalizadores de amina terciaria y catalizadores de sales metálicas basados en un ácido graso.

En formas de realización de la invención, el catalizador de sal metálica se premezcla con el correaccionante (la amina y/o aminoalcohol) usado para producir las partículas de iniciadores de PHD o PIPA, y el catalizador de amina se premezcla con el vehículo polioli.

La dispersión de polioli polimérico se prepara en al menos dos etapas. La primera etapa incluye a) combinar al menos uno de los catalizadores sin estaño, al menos uno de los polioles y al menos uno de los correaccionantes, donde el correaccionante tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno y b) introducir al menos un poliisocianato para crear un polioli polimérico que tiene un primer contenido en sólidos. El primer contenido en sólidos puede variar entre 2 y 15% en peso del peso total del polioli polimérico que tiene un primer contenido en sólidos. Todos los valores y subintervalos individuales entre 1% en peso y 15% en peso están incluidos en el presente documento y se describen en el presente documento; por ejemplo, el contenido en sólidos puede variar desde un límite inferior de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o 12% en peso hasta un límite superior de 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14 o 15% en peso del peso de las dispersiones de polioles poliméricos.

La segunda etapa incluye a) introducir al menos uno de los correaccionantes en el polioli polimérico, donde el correaccionante tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, y b) introducir el al menos un poliisocianato para crear un polioli polimérico que tiene un segundo contenido en sólidos. En ciertas formas de realización, pueden añadirse cantidades adicionales de catalizador sin estaño en la segunda etapa, sin embargo, se ha encontrado que pueden no ser necesarias cantidades adicionales de catalizador. El segundo contenido en sólidos puede variar entre 2 y 25% en peso del peso total del polioli polimérico que tiene un primer contenido en sólidos. Todos los valores y subintervalos individuales entre 2% en peso y 25% en peso están incluidos en el presente documento y se describen en el presente documento; por ejemplo, el contenido en sólidos puede variar desde un límite inferior de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14, 15 o 20% en peso hasta un límite superior de 4,

5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 o 25% en peso del peso de las dispersiones de polioles de polímeros.

Todas las etapas pueden incluir también agitar la mezcla de reacción. Se contemplan todos los métodos de agitación conocidos en la técnica.

5 En ciertas formas de realización, la segunda etapa puede repetirse entre 1 y 10 veces, hasta que se obtiene un polioliol polimérico final que tiene un contenido en sólidos final. Alternativamente, la segunda etapa puede repetirse hasta que el contenido en sólidos final esté dentro del intervalo entre 15% en peso y 50% en peso. Todos los valores y subintervalos individuales entre 15% en peso y 50% en peso están incluidos en el presente documento y descritos en el presente documento; por ejemplo, el contenido en sólidos puede variar desde un límite inferior de 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40% a un límite superior de 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45 o 50% del peso de las dispersiones de polioles poliméricos. Se aprecia que estos niveles de sólidos están calculados en función de la adición de concentraciones de iniciadores, correaccionantes y poliisocianatos en la formulación total. Debido a que parte del polímero formado puede ser soluble en el polioliol vehículo, en lo que se conoce como la fase sérica, el nivel medible de partículas sólidas puede ser inferior a la cantidad teórica hasta en un 30%, o en menos del 20%, o en menos del 10%.

15 Hay un intervalo de tiempo entre las etapas de al menos 0,5 minutos hasta 15 minutos. Optimizando el intervalo de tiempo entre las etapas de adición, es posible minimizar tanto el tamaño de partículas como la viscosidad. Por ejemplo, el intervalo de tiempo puede ser de al menos ½, 1 o 5 minutos. En ciertas formas de realización, se puede aplicar agitación durante el intervalo de tiempo entre etapas. Se contemplan todos los métodos de agitación conocidos en la técnica. El tamaño de partículas de PHD o PIPA y la distribución del tamaño de partículas se pueden medir usando cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, el tamaño de partículas de PHD o PIPA y la distribución del tamaño de partículas se pueden medir con un analizador de tamaño de partículas Beckman Coulter LS230 con un módulo de pequeño volumen. La muestra de polioliol PHD y/o PIPA se diluye primero en isopropanol antes de medirse mediante la distribución de luz de un rayo láser. Cuanto mayor es el tamaño de las partículas, mayor es la distribución de la luz láser. Se realizan varias mediciones durante una ejecución para proporcionar un diagrama que muestra el % de volumen con el tamaño de partículas. La dilución con isopropanol se ajusta según el contenido de sólidos para optimizar la lectura del instrumento. Por lo general, se usan de 20 a 30 ml de IPA para 0,5 gramos de polioliol PHD y/o PIPA.

30 Los sólidos de dispersión de polioliol de polímero de PHD y/o PIPA tienen una partícula promedio tal que al menos el 90% en volumen de las partículas tienen diámetros de partículas de menos de 10 µm medidos de acuerdo con el análisis Beckman Coulter LS230. Formas de realización abarcan al menos el 99% en volumen de las partículas que tienen diámetros de partículas de menos de 10 µm. Formas de realización también abarcan al menos 90% en volumen de las partículas que tienen diámetros de partículas de menos de 5 µm. Formas de realización también abarcan al menos el 99% en volumen de las partículas que tienen diámetros de partículas de menos de 5 µm. Formas de realización también abarcan al menos 90% en volumen de las partículas que tienen diámetros de partículas de menos de 1 µm. Formas de realización también abarcan al menos el 99% en volumen de las partículas que tienen diámetros de partículas de menos de 1 µm.

35 Para un contenido en sólidos de PIPA y/o PHD del 30%, la viscosidad de la dispersión de polioles poliméricos resultante puede ser inferior a 14000, 12000, 10000, 8000, 7000, 6000 o 5000 mPas, medida a 20°C de acuerdo con el método de la ISO 3219. Otro método es el uso de cono y placa, con un programa de rampa de cizallamiento de 2 minutos para verificar el efecto del cizallamiento en las partículas en suspensión en el polioliol.

40 La dispersión de polioliol polimérico puede estar esencialmente sin estaño. Por esencialmente sin estaño se entiende que cualquier compuesto de estaño presente no contribuye sustancialmente a reactividad potencial alguna u otras propiedades de la dispersión de polioliol polimérico. Formas de realización también abarcan dispersiones de polioles poliméricos sin ningún nivel medible de compuestos de estaño. Formas de realización abarcan una cantidad de estaño de menos de 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 3 o 5 ppm. La dispersión de polioliol polimérico preparada a partir de los ingredientes anteriores se puede incorporar a una formulación que da como resultado un producto de poliuretano. Las dispersiones de polioles poliméricos realizadas en el presente documento pueden usarse junto con un poliisocianato tal como los mencionados anteriormente o pueden combinarse con otros polioles bien conocidos en la técnica, y reaccionar con un poliisocianato para formar un producto de espuma de poliuretano resultante.

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

55 La mezcla de polioles puede tener un contenido total de sólidos (incluyendo iniciadores, sólidos de PIPA y/o PHD) que varía entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 50% en peso o más, en base a la masa total de la mezcla. Todos los valores y subintervalos individuales entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 50% en peso están incluidos en el presente documento y descritos en el presente documento; por ejemplo, el contenido en sólidos puede variar desde un límite inferior de 5, 8, 10, 15, 20, 25 o 30% en peso hasta un límite superior de 20, 25,

30, 35 o 40% en peso del peso de la mezcla. En una forma de realización, el contenido varía entre aproximadamente 8 y 40% en peso. Adicionalmente, se pueden incorporar cargas, tales como cargas minerales, retardantes de llama como melamina, o polvo de espuma reciclada en la mezcla de polioliol a niveles entre 1 y 50% de la mezcla de polioliol, o entre 2 y 10% de la mezcla de polioliol.

5 La mezcla también puede incluir uno o más catalizadores para la reacción del polioliol (y agua, si está presente) con el poliisocianato. Se puede usar cualquier catalizador de uretano adecuado, incluidos los compuestos de amina terciaria, aminas con grupos reactivos con isocianato y compuestos organometálicos. Ejemplos de compuestos de amina terciaria incluyen trietilendiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilentriamina, tetrametiletilendiamina, bis(dimetilaminoetil)éter, 1-metil-4-dimetilaminoetil-piperazina, 3-metoxi-N-dimetilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetil isopropilpropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina y dimetilbencilamina. Catalizadores organometálicos ejemplo incluyen catalizadores de organomercurio, organoplomo, organoférricos, organobismuto y organoestaño, sin que se prefieran catalizadores organometálicos. Un catalizador para la trimerización de isocianatos, que da como resultado un isocianurato, tal como un alcóxido de metal alcalino, también puede emplearse opcionalmente aquí. La cantidad de catalizadores de amina puede variar de 0,02 a 5 por ciento en la formulación o pueden usarse catalizadores organometálicos de 0,001 a 1 por ciento en la formulación. Otra opción es el uso de polioles autocatalíticos, basados en iniciadores de amina terciaria, que reemplazan los catalizadores de amina, reduciendo así los compuestos orgánicos volátiles en la espuma.

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

La espuma puede formarse mediante el denominado método de prepolímero, en el que se hace reaccionar primero un exceso estequiométrico del poliisocianato con el polioliol o polioles de alto peso equivalente para formar un prepolímero, que se hace reaccionar en una segunda etapa con un extendedor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. Los métodos de espumación también pueden ser adecuados. También se pueden usar los llamados métodos en una sola etapa. En tales métodos de una sola etapa el poliisocianato y todos los componentes reactivos con isocianato se juntan simultáneamente y se hace que reaccionen. Tres métodos de una sola etapa ampliamente utilizados que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen procesos de espuma en bloques, procesos de espuma en bloques de alta resiliencia y métodos de espuma moldeada.

La espuma en bloques se puede preparar mezclando los ingredientes de la espuma y dispensando en un canal u otra región donde la mezcla de reacción reacciona, crece libremente frente a la atmósfera (a veces debajo de una película u otra cubierta flexible) y se cura. En la producción habitual de espuma en bloques a escala comercial, los ingredientes de la espuma (o varias mezclas de los mismos) se bombean independientemente a un cabezal de mezcla donde se mezclan y se dispensan en un transportador revestido con papel o plástico. El espumado y curado se producen en el transportador formando una masa de espuma. Las espumas resultantes son típicamente de aproximadamente 10 kg/m³ hasta 80 kg/m³, especialmente desde aproximadamente 15 kg/m³ hasta 60 kg/m³, preferiblemente de aproximadamente 17 kg/m³ hasta 50 kg/m³ en densidad.

La formulación de espuma en bloque puede contener de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes en peso de agua por 100 partes en peso de polioliol a presión atmosférica. A presión reducida o a grandes altitudes, estos niveles se reducen. La espuma en bloque de alta resiliencia (bloque HR) se puede preparar por métodos similares a los utilizados para hacer espuma en bloque convencional pero utilizando polioles de mayor peso equivalente. Las espumas en bloque HR se caracterizan por exhibir una puntuación de rebote de bola de 45% o más, según la norma ASTM 3574.03. Los niveles de agua tienden a ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, especialmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 partes por 100 partes en peso de polioles.

La espuma moldeada se puede preparar de acuerdo con la invención transfiriendo los reaccionantes (composición de polioliol que incluye copoliéster, poliisocianato, agente de expansión y tensioactivo) a un molde cerrado, realizado en acero, aluminio o resina epoxídica, donde la reacción de espumación tiene lugar para producir una espuma conformada. Se pueden usar el denominado proceso de "moldeo en frío", en el que el molde no se precalienta significativamente por encima de la temperatura ambiente, o un proceso de "moldeo en caliente", en el que el molde se calienta para impulsar el curado. Se prefieren los procesos de moldeo en frío para producir espuma moldeada de alta resiliencia. Las densidades de las espumas moldeadas generalmente varían de 30 a 70 kg/m³.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar las formas de realización de la invención, pero no pretenden limitar el ámbito de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

55

ES 2 805 317 T3

Se utilizan los siguientes materiales:

VORANOL* CP 4735	Un polirol de polioxipropileno iniciado con glicerina que está rematado con polioxietileno, un índice de hidroxilo en el intervalo de 33 a 38, peso molecular promedio de 4700; y una viscosidad a 25°C de 820 cps, disponible de The Dow Chemical Company.
Trietanolamina	Trietanolamina pura al 99% disponible de ALDRICH.
VORANATE* T-80	Una composición de tolueno diisocianato (80% de 2,4-tolueno-diisocianato y 20% de 2,6-tolueno-diisocianato en peso) disponible en The Dow Chemical Company.
KOSMOS 54	Un catalizador de ricinoleato de zinc disponible de Evonik Industries.
METATIN 1230	Un catalizador de dimetilestaño disponible de Acima Specialty Chemicals.

* VORANATE y VORANOL son marcas comerciales de The Dow Chemical Company.

5 Todas las viscosidades del polirol se miden usando un viscosímetro de cono y placa a 20°C. Las distribuciones del tamaño de partículas se determinan de acuerdo con el método de prueba descrito anteriormente utilizando un instrumento láser Beckman-Coulter LS 230.

Ejemplos 1, 2, 4-6 y Ejemplos comparativos 3, A-C

10 Los polirols PIPA de los Ejemplos 1,2, 4-6 y los Ejemplos comparativos 3 y A se preparan premezclando primero el catalizador (KOSMOS 54) en trietanolamina. El catalizador y la trietanolamina se combinan luego con polirol (VORANOL CP 4735) con agitación a 1500 RMP durante 60 segundos. En una primera etapa, se añade isocianato (VORANATE T-80) con agitación a 1500 RPM durante 120 segundos. Las etapas posteriores incluyen entonces añadir primero trietanolamina seguida de isocianato y agitar a 1500 RPM durante 120 segundos, con la excepción del Ejemplo 15 5 que se agita continuamente durante todo el proceso de adición gradual. Los Ejemplos 1, 2 y los Ejemplos comparativos 3 y A tienen un total de seis etapas de adición de trietanolamina/isocianato. Los Ejemplos 4 y 5 tienen un total de 3 etapas de adición de trietanolamina/isocianato. Los Ejemplos comparativos B y C se llevan a cabo en una sola etapa. Las cantidades de cada componente, junto con las viscosidades y las distribuciones de tamaño de partículas se dan en la Tabla 1.

Para el Ejemplo 1, hay un intervalo de 10 minutos entre cada etapa.

Para el Ejemplo 2, hay un intervalo de 5 minutos entre cada etapa. Para el Ejemplo comparativo 3, hay un intervalo de aproximadamente 5 minutos entre cada etapa.

20 Para el Ejemplo 4, hay un intervalo de aproximadamente 5 minutos entre cada etapa.

Para el Ejemplo 5, las etapas de adición se llevan a cabo a intervalos de 1 minuto entre cada etapa.

Para el Ejemplo comparativo A, se permite que el sistema de reacción vuelva a la temperatura ambiente (desde temperaturas elevadas hasta la reacción exotérmica) entre cada etapa.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. comp. A	Ej. comp. B	Ej. comp. C
Etapa 1:								
VORANOL CP 4735	80	80	80	80	80	80	79,98	80
KOSMOS 54	1,2	2,0	0,2	2,0	0,2	1,2		0,1
METATIN 1230								0,02
Trietanolamina	2,4	2,4	2,4	4,7	4,7	2,4	9,38	9,4
VORANATE T-80	2,7	2,7	2,7	5,3	5,3	2,7	10,64	10,64
Contenido en sólidos calculado	5,8	5,8	5,9	10,9	11,1	5,8	20,0	20,0
Etapa 2								
Trietanolamina	2,4	2,4	2,4	4,7	4,7	2,4		
VORANATE T-80	2,7	2,7	2,7	5,3	5,3	2,7		

ES 2 805 317 T3

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. comp. A	Ej. comp. B	Ej. comp. C
Contenido en sólidos calculado	11,0	10,9	11,1	19,7	20,0	11,0		
Etapa 3								
Trietanolamina	2,4	2,4	2,4	4,7	4,7	2,4		
VORANATE T-80	2,7	2,7	2,7	5,3	5,3	2,7		
Contenido en sólidos calculado	16,5	16,3	16,7	29,5	30,0	16,5		
Etapa 4								
Trietanolamina	2,4	2,4	2,4			2,4		
VORANATE T-80	2,7	2,7	2,7			2,7		
Contenido en sólidos calculado	22,0	21,8	22,2			22,0		
Etapa 5								
Trietanolamina	2,4	2,4	2,4			2,4		
VORANATE T-80	2,7	2,7	2,7			2,7		
Contenido en sólidos calculado	27,5	27,2	27,8			27,5		
Etapa 6								
Trietanolamina	2,4	2,4	2,4			2,4		
VORANATE T-80	2,7	2,7	2,7			2,7		
Contenido en sólidos calculado	33,0	32,7	33,3			33,0		
Propiedades de poliol PIPA								
Viscosidad completada (mPas a 20°C)	14000	6700	14000	6900	8000	123000	8000	4170
Tamaño de partículas								
Media (µm)		0,31	7,58	0,32	2,45		3,35	17,42
Mediana (µm)		0,23	3,89	0,20	0,38		2,77	8,18
<10% (µm)		0,11	0,18	0,09	0,16		0,30	2,55
<25% (µm)		0,15	0,03	0,12	0,23		1,98	4,04
<50% (µm)		0,23	3,89	0,20	0,38		2,77	8,18
<75% (µm)		0,36	10,54	0,00	2,22		3,87	17,94
<90% (µm)		0,57	20,94	0,42	8,01		5,61	45,72

Se puede apreciar a partir de los datos que usando un proceso de múltiples etapas, se obtienen polioles poliméricos de alto contenido en sólidos mientras que se mantienen pequeños diámetros de partículas y bajas viscosidades.

5 Si bien lo anterior está dirigido a formas de realización de la presente invención, pueden idearse otras y formas de realización adicionales de la invención sin apartarse del ámbito básico de la misma, y estando el ámbito de la misma determinado por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una dispersión de polioliol polimérico, comprendiendo el método:
- 5 1) en una primera etapa, a) combinar al menos un catalizador sin estaño, al menos un polioliol y al menos un correaccionante, donde el correaccionante tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, y b) introducir al menos un poliisocianato para crear un polioliol polimérico que tiene un primer contenido en sólidos; y
- 10 2) en una segunda etapa, a) introducir al menos un correaccionante en el polioliol polimérico, donde el correaccionante tiene un peso equivalente de hasta 400 y al menos un hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno, b) introducir al menos un poliisocianato para crear un polioliol polimérico que tiene un segundo contenido en sólidos;
- 15 donde hay un intervalo de tiempo entre la primera etapa y la segunda etapa de al menos 0,5 minutos hasta 15 minutos, donde el contenido en sólidos final varía entre 15 y 50% en peso basado en el peso total del polioliol polimérico que tiene un contenido en sólidos final, donde más del 90% en peso de partículas en la dispersión de polioliol polimérico tiene un diámetro de partículas de menos de 10 μm y donde el polioliol polimérico tiene una viscosidad a 20°C de menos de 15000 mPas.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende además repetir la segunda etapa al menos 1 vez hasta que se obtiene un polioliol polimérico final que tiene un contenido en sólidos final.
3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde en la etapa 1, el al menos un catalizador sin estaño se combina con el al menos un correaccionante antes de combinarse con el al menos un polioliol.
- 20 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el primer contenido en sólidos varía entre 1 y 15% en peso basado en el peso total del polioliol polimérico que tiene un primer contenido en sólidos.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el segundo contenido en sólidos varía entre 2 y 25% en peso basado en el peso total del polioliol polimérico que tiene un segundo contenido en sólidos.
- 25 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde más del 90% en peso de partículas en la dispersión de polioliol polimérico tiene un diámetro de partículas de menos de 5 μm .
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde más del 90% en peso de partículas en la dispersión de polioliol polimérico tiene un diámetro de partículas de menos de 1 μm .
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el polioliol polimérico tiene una viscosidad a 20°C de menos de 7000 mPas.
- 30 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el correaccionante comprende al menos una de una amina primaria o secundaria o una alcanolamina.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el catalizador sin estaño comprende al menos uno de un catalizador de metal sin estaño, un catalizador de amina terciaria, o una combinación del catalizador de metal sin estaño y el catalizador de amina terciaria.
- 35 11. El método de la reivindicación 10, donde el al menos un catalizador metálico sin estaño comprende al menos uno de ricinoleato de zinc, octoato de zinc y neodecanoato de bismuto.
12. El método de la reivindicación 10, donde el catalizador de amina terciaria comprende al menos uno de trietilendiamina, bis-(dimetilaminopropil)metilamina, o una combinación de ambas.
- 40 13. Una dispersión de polioliol polimérico producida usando el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la dispersión comprende una fase líquida de polioliol y una fase de partículas sólidas, donde la dispersión de polioliol polimérico está esencialmente sin estaño, tiene un contenido en sólidos de entre aproximadamente 20 y 50% en peso basado en el peso total de la dispersión de polioliol polimérico, tiene una viscosidad a 20°C de menos de 9000 mPas, y donde la fase de partículas sólidas comprende más del 90% en peso de partículas en la fase de partículas sólidas que tienen un diámetro de partículas de menos de 5 μm .
- 45 14. La dispersión de polioliol polimérico de la reivindicación 13, donde la fase de partículas sólidas comprende más del 90% en peso de partículas en la fase de partículas sólidas que tienen un diámetro de partículas de menos de 1 μm .
15. La dispersión de polioliol polimérico de una cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, donde la fase de partículas sólidas comprende partículas PIPA, partículas PHD o una combinación de ambas.