

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 343**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/08** (2006.01)

**C08F 283/06** (2006.01)

**C08G 18/63** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2023** **PCT/EP2023/060398**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2023** **WO23203183**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2023** **E 23721369 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2024** **EP 4320169**

54 Título: **Dispersante para producir dispersiones de polioli a partir de desechos de poliuretano y usos de las mismas**

30 Prioridad:

**22.04.2022 EP 22382385**

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

**27.12.2024**

73 Titular/es:

**REPSOL, S.A. (100.00%)**  
**Méndez Álvaro 44**  
**28045 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**MUÑOZ DE DIEGO, CÉSAR;**  
**GARCÍA RAMOS, SUSANA y**  
**DOMÍNGUEZ RAMOS, ENRIQUE**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 993 343 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**

Dispersante para producir dispersiones de poliol a partir de desechos de poliuretano y usos de las mismas

**Campo de la invención**

- 5 La invención se refiere a polímeros obtenidos mediante polimerización de ácidos o anhídridos etilénicamente insaturados sobre poliéter polioles funcionalizados con mercapto, a su uso para producir dispersiones de poliol mediante acidólisis de desechos de poliuretano, así como al uso de las dispersiones de poliol resultantes para producir poliuretanos.

**Antecedentes**

- 10 Cada año se desechan cantidades muy elevadas de desechos de poliuretano procedentes del sector postconsumo (colchones, asientos de automóviles, sofás, cojines, tapizados, etc.). Además, durante el procesamiento de espumas de bloques de poliuretano también se generan desechos de poliuretano, que en ocasiones se desechan.

Por tanto, es deseable reciclar estos materiales en la medida de lo posible y devolverlos al circuito de materias primas en un procedimiento ecológico y económico.

- 15 Se ha propuesto la conversión química de poliuretanos por medio de agua (hidrólisis), aminas (aminólisis), alcoholes (alcohólisis) y ácidos o anhídridos (acidólisis) para convertir poliuretanos en polioles reciclados.

El documento DE 19512778 C1 se refiere a la acidólisis de desechos de poliuretano con ácidos o anhídridos dicarboxílicos. Este documento da conocer el uso de poliéter polioles injertados con monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos carbonilo para obtener dispersiones de poliol estables.

- 20 El documento DE 102013106364 A1 también da a conocer la acidólisis de espumas de poliuretano en presencia de poliéter polioles injertados. En este documento se propone el uso de acero dúplex específico para producir un poliol reciclado de alta calidad.

El documento WO2018/091568 A1 se refiere a un método para la acidólisis de desechos de poliuretano, en el que los polioles resultantes se someten a una reacción con un diol o triol de cadena corta para aumentar su índice de hidroxilo y reducir su índice de acidez.

- 25 En la técnica anterior se han notificado poliéter polioles funcionalizados con mercapto injertados con monómeros etilénicamente insaturados (por ejemplo, documentos GB1031039, US4016332, EP0213701, WO9637520). Sin embargo, estos polioles no se han dado a conocer como dispersantes o estabilizadores adecuados para los polioles resultantes de la acidólisis de poliuretanos.

- 30 El documento US 4522976 A da a conocer la preparación de dispersiones de polímeros de injerto mediante polimerización de un monómero etilénicamente insaturado o una mezcla de monómeros en presencia de un poliol, un macrómero que contiene insaturación inducida, y un iniciador de radicales; y el uso de las dispersiones de polímeros para preparar productos de poliuretano.

- 35 A pesar de los métodos para preparar polioles reciclados dados a conocer en la técnica anterior, todavía hay margen de mejora. En este sentido, son deseables métodos eficaces adicionales para preparar dispersiones de poliol a partir de poliuretanos de desecho.

**Breve descripción de la invención**

- 40 Los autores de la presente invención han descubierto que los polímeros obtenidos mediante: (i) la funcionalización de algunos de los grupos hidroxilo de un poliéter poliol con un grupo que contiene mercapto para proporcionar un poliol terminado en mercapto, y (ii) el injerto de un ácido o anhídrido etilénicamente insaturado sobre el poliol terminado en mercapto, pueden usarse ventajosamente como dispersantes o estabilizadores de los polioles (reciclados) obtenidos mediante acidólisis de poliuretanos (de desecho).

- 45 De hecho, se ha descubierto que estos polímeros proporcionan dispersiones de poliol con un tamaño de partícula y/o viscosidad mejorados en comparación con las dispersiones de poliol obtenidas mediante acidólisis de poliuretanos usando un polímero resultante del injerto directo de un ácido etilénicamente insaturado sobre el poliéter poliol (sin funcionalización previa con un grupo mercapto), tal como se da a conocer en la técnica anterior. Estas dispersiones de poliol presentan una muy buena estabilidad y tamaño de partícula para su posterior uso como materia prima en la preparación de poliuretanos.

- 50 Además de la muy buena estabilidad y tamaño de partícula, las dispersiones de poliol resultantes también tienen una viscosidad (baja) adecuada para su uso posterior en la fabricación de nuevos poliuretanos. En particular, dicha viscosidad permite su posterior manipulación, bombeo y mezcla con los demás componentes para preparar nuevos poliuretanos. Por el contrario, cuando se obtienen dispersiones de poliol con una viscosidad muy elevada, estas no tienen la procesabilidad adecuada para su uso en la fabricación industrial de poliuretanos. Adicionalmente, dado que

no sería necesaria una dilución adicional de la dispersión de poliol para lograr una viscosidad adecuada para su procesabilidad en la fabricación de poliuretanos, esto permitiría la incorporación de una mayor cantidad del poliol reciclado en los nuevos poliuretanos.

Además, se ha descubierto que los polímeros de la invención son dispersantes muy eficaces para este tipo de polioles y, por tanto, pueden usarse en cantidades muy bajas en el procedimiento de acidólisis. Por tanto, proporcionan un método muy eficiente y económico para el reciclaje de grandes cantidades de poliuretanos en dispersiones de poliol estables usando una baja cantidad de dispersante.

En particular, se ha descubierto que se obtienen dispersiones de poliol estables incluso cuando el polímero de la invención se usa como dispersante en una cantidad de aproximadamente el 2 % en peso basándose en la masa total de todos los constituyentes (materiales de partida) usados en la acidólisis. Por el contrario, los documentos DE 19512778 C1 y WO 2018/091568 A1 dan a conocer el uso de los dispersantes en los mismos (sin funcionalización mercapto antes del injerto) en una cantidad de más del 20 % en peso basándose en la masa total de todos los constituyentes usados en la acidólisis. Esta alta cantidad de dispersante aumenta el coste del procedimiento y también reduce enormemente la cantidad de desechos de poliuretano que pueden reciclarse por reacción, lo que da como resultado un procedimiento menos económico.

Por tanto, en un primer aspecto, la invención se refiere al uso según la reivindicación 1.

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para producir una dispersión de poliol a partir de poliuretano según la reivindicación 7.

En otro aspecto, la invención se refiere a una dispersión de poliol según la reivindicación 9.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso según la reivindicación 10.

En un aspecto adicional, la invención se refiere al poliuretano según la reivindicación 11.

En otro aspecto, la invención se refiere a un polímero según la reivindicación 12.

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

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende habitualmente un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta divulgación. Tal como se usan en el presente documento, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Los términos "que comprende", "comprenden" y variaciones de los mismos, abarcan los términos "consiste (que consiste) esencialmente en" y "consiste (que consiste) en". Por tanto, en cada aparición en la presente solicitud, los términos "que comprende", "comprenden" y variaciones de los mismos, pueden reemplazarse por los términos "consiste (que consiste) esencialmente en" y "consiste (que consiste) en".

Cuando en el presente documento se indica un intervalo, se incluyen en dicho intervalo tanto los límites inferior como superior.

Cuando la cantidad de un componente viene dada por un intervalo con un límite inferior de 0 o 0,0, esto significa que dicho componente puede no estar presente o puede estar presente en una cantidad no mayor que el límite superior especificado del intervalo.

Tal como se usa en el presente documento, el término "% en peso" significa porcentaje en peso-peso (p/p).

Tal como se usa en el presente documento, el término "% en mol" significa porcentaje en mol-mol (mol/mol).

Cuando en el presente documento se da a conocer la cantidad o razón de un componente particular, dicha cantidad o razón se basa en la cantidad total de dicho componente. Por ejemplo, si se usa una mezcla de dos o más ácidos o anhídridos etilénicamente insaturados, la cantidad o razón del ácido o anhídrido etilénicamente insaturado dada a conocer en el presente documento se basa en la cantidad total de todos los ácidos o anhídridos etilénicamente insaturados usados.

El experto en la técnica comprenderá fácilmente que, cuando una composición se define por los valores de porcentaje en peso de todos los componentes que comprende, estos valores nunca pueden sumar un valor superior al 100 %. La cantidad de todos los componentes que comprende dicha composición suma el 100 % del peso de la composición.

A los efectos de la invención las expresiones "obtenible", "obtenido" y expresiones equivalentes se usan indistintamente, y en todo caso, la expresión "obtenible" engloba la expresión "obtenido".

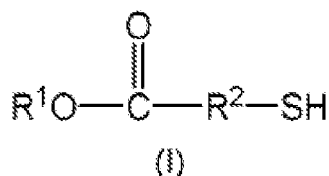
A menos que se indique específicamente lo contrario, o a menos que sean claramente incompatibles, todas las

realizaciones dadas a conocer en relación con un aspecto de la invención también son aplicables a los demás aspectos. Además, cualquier combinación de las realizaciones y preferencias descritas en el presente documento está abarcada por la presente invención a menos que se indique lo contrario en el presente documento o que el contexto lo contradiga claramente.

- 5 Debe entenderse que el alcance de la presente divulgación incluye todas las posibles combinaciones de realizaciones dadas a conocer en el presente documento, que pertenecen o bien al mismo aspecto o bien a diferentes aspectos de la invención.

El polímero de la invención puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende:

- 10 i) hacer reaccionar un poliéter poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2-6 y un peso molecular promedio en número de 300-15.000 Da, con un compuesto de fórmula (I)



en la que

R<sup>1</sup> se selecciona de H y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, y

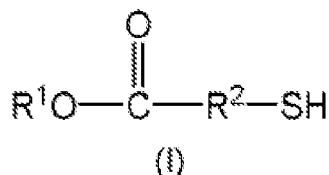
R<sup>2</sup> es un grupo alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado,

- 15 en una razón molar compuesto de fórmula (I):poliéter poliol de desde 0,05:1 hasta x:1, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1; y

ii) hacer reaccionar el poliéter poliol funcionalizado con mercapto resultante con un monómero de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de radicales.

- 20 En un aspecto, la invención se refiere a un polímero de la invención que se obtiene mediante un procedimiento que comprende:

i) hacer reaccionar un poliéter poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo de 3-6 y un peso molecular promedio en número de 3.000-15.000 Da, con un compuesto de fórmula (I)



en la que

- 25 R<sup>1</sup> se selecciona de H y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, y

R<sup>2</sup> es un grupo alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado,

en una razón molar compuesto de fórmula (I):poliéter poliol de desde 0,05:1 hasta x:1, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1; y

- 30 ii) hacer reaccionar el poliéter poliol funcionalizado con mercapto resultante con un monómero de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de radicales.

Las siguientes realizaciones, en relación con el polímero de la invención, se aplican a todos los aspectos de la invención, a menos que se indique específicamente lo contrario, o a menos que sean claramente incompatibles.

- 35 El poliéter poliol usado para preparar el polímero de la invención es un poliol que tiene grupos éter dentro de la cadena de polímero, también denominado habitualmente polialquilen-poliéter poliol, que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2-6 y un peso molecular promedio en número de 300-15.000 Da.

En una realización, el poliéter poliol es el producto de la polimerización de óxidos de alquilenos que tienen desde 2 hasta 4 átomos de carbono (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos) en presencia de un compuesto de partida que tiene de 2 a 6 átomos de hidrógeno activos.

Los compuestos de partida adecuados para la obtención del poliéter poliol incluyen, por ejemplo, compuestos polihidroxílicos tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-dihidroxiopropano, 1,3-dihidroxibutano, 1,4-dihidroxibutano, 1,4-, 1,5-, 1,6-dihidroxihexano, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-dihidroxiocetano, 1,10-dihidroxiodecano, 1,2,4-trihidroxibutano, 1,2,6-trihidroxihexano, 1,1,1-trimetil-olefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, sorbitol, pentaeritritol, xilitol, arabitol, manitol, glucosa, sacarosa y similares. Mediante la alcoxilación del iniciador puede formarse un poliéter poliol adecuado. La reacción de alcoxilación puede catalizarse usando cualquier catalizador convencional, incluyendo, por ejemplo, hidróxido de potasio o un catalizador de cianuro de metal doble (DMC).

Por tanto, los poliéter polioles adecuados para preparar el polímero de la invención incluyen aductos de óxido de alquileo de etilenglicol, propilenglicol, 1,3-dihidroxiopropano, 1,3-dihidroxibutano, 1,4-dihidroxibutano, 1,4-, 1,5-, 1,6-dihidroxihexano, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-dihidroxiocetano, 1,10-dihidroxiodecano, 1,2,4-trihidroxibutano, 1,2,6-trihidroxihexano, 1,1,1-trimetil-olefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, sorbitol, pentaeritritol, xilitol, arabitol, manitol, glucosa, sacarosa y similares; particularmente aductos de óxidos de alquileo que tienen desde 2 hasta 4 átomos de carbono.

Según una realización, cuando el poliéter poliol es el producto de la polimerización de dos o más, tales como dos o tres, óxidos de alquileo, los óxidos de alquileo pueden añadirse simultánea o secuencialmente de modo que el poliéter poliol tenga bloques internos, bloques terminales o una distribución aleatoria de diferentes grupos oxialquileo.

Los ejemplos de poliéter polioles adecuados incluyen dioles, trioles, tetroles, pentoles y hexoles de polioxietileno; dioles, trioles, tetroles, pentoles y hexoles de polioxipropileno; y mezclas de los mismos.

Cuando se usan mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno para producir el poliéter poliol, el óxido de etileno y el óxido de propileno pueden añadirse simultánea o secuencialmente de modo que el poliéter poliol tenga bloques internos, bloques terminales o una distribución aleatoria de grupos oxietileno y/o grupos oxipropileno.

En una realización, el poliéter poliol está formado por unidades de óxido de propileno, unidades de óxido de etileno o mezclas de las mismas. Es decir, la parte polimérica del poliéter poliol (es decir, excluyendo el compuesto de partida) consiste únicamente en unidades de óxido de propileno, unidades de óxido de etileno o mezclas de las mismas. Por tanto, es un poli(óxido de etileno y/u óxido de propileno).

En una realización adicional, el poliéter poliol está formado por unidades de óxido de propileno y óxido de etileno; es decir, es un copolímero de óxido de propileno-óxido de etileno. En una realización, el poliéter poliol es un copolímero de óxido de propileno-óxido de etileno aleatorio o de bloque con o sin grupos terminales (de ocupación de extremo) de óxido de etileno.

En otra realización, el poliéter poliol es un polímero de óxido de propileno con grupos terminales de óxido de etileno.

Por tanto, el poliéter poliol puede ser un homopolímero de óxido de propileno o un homopolímero de óxido de etileno o un copolímero de óxido de propileno-óxido de etileno aleatorio o de bloque con o sin grupos terminales de óxido de etileno.

En una realización particular, el poliéter poliol es un aducto de poli(óxido de etileno y/u óxido de propileno) de un alcohol polivalente, particularmente un alcohol polivalente seleccionado de etilenglicol, propilenglicol, 1,3-dihidroxiopropano, 1,3-dihidroxibutano, 1,4-dihidroxibutano, 1,4-, 1,5-, 1,6-dihidroxihexano, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-dihidroxiocetano, 1,10-dihidroxiodecano, glicerol, sorbitol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,2,4-trihidroxibutano, 1,2,6-trihidroxihexano, 1,1,1-trimetil-olefano, pentaeritritol, xilitol, arabitol, manitol, glucosa y sacarosa; más particularmente, de glicerol y sorbitol.

En una realización, el poliéter poliol está formado por monómeros de óxido de propileno y el 0-95 % en peso, o incluso el 0-75 % en peso, de monómeros de óxido de etileno basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En una realización, el poliéter poliol está formado por óxido de propileno y el 0-50 % en peso, o incluso el 0-30 % en peso, de óxido de etileno basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En una realización, el poliéter es un homopolímero de óxido de propileno, es decir, está formado por unidades o monómeros de óxido de propileno.

En otra realización, el poliéter poliol está formado por monómeros de óxido de etileno y el 0-95 % en peso, o incluso el 0-75 % en peso, de monómeros de óxido de propileno basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En otra realización, el poliéter poliol está formado por óxido de etileno y el 0-50 % en peso, o incluso el 0-30 % en peso, de óxido de propileno basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En una realización, el poliéter poliol es un homopolímero de óxido de etileno, es decir, está formado por unidades o monómeros de óxido de etileno.

En una realización, el poliéter poliol está formado por óxido de propileno y óxido de etileno y comprende el 5-95 % en peso de monómeros de óxido de propileno y el 5-95 % en peso de monómeros de óxido de etileno, basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En una realización, el poliéter poliol está formado por óxido de propileno y óxido de etileno y comprende el 5-50 % en peso, o incluso el 8-30 % en

- peso, de óxido de etileno, basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En una realización particular, el poliéter poliol es un polímero de óxido de propileno que comprende el 5-50 % en peso, o incluso el 8-30 % en peso, de grupos terminales de poli(óxido de etileno), basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En una realización adicional, el poliéter poliol es un aducto de óxido de propileno de glicerol o sorbitol que comprende el 5-50 % en peso, o incluso el 8-30 % en peso, de grupos terminales de poli(óxido de etileno), basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En algunas realizaciones, el contenido de óxido de etileno en el polímero de poli(óxido de etileno y óxido de propileno) es del 10-25 % en peso basándose en el peso de los monómeros. El contenido de óxido de etileno y óxido de propileno puede determinarse, por ejemplo, mediante  $^{13}\text{C}$ -RMN.
- 10 El poliéter poliol puede tener una funcionalidad hidroxilo de 2, 3, 4, 5 ó 6. En una realización, tiene una funcionalidad de 3 a 6, por ejemplo, una funcionalidad de 3 ó 6. En una realización particular, tiene una funcionalidad de 3. En otra realización, tiene una funcionalidad de 6.
- Según una realización, el poliéter poliol tiene un peso molecular de desde 1.000 hasta 15.000 Da, o incluso desde 2.000 hasta 15.000 Da. En una realización, tiene un peso molecular de desde 3.000 hasta 14.000 Da, o incluso desde 4.000 hasta 13.000 Da.
- 15 En realizaciones adicionales, el poliéter poliol tiene un índice de hidroxilo en el intervalo de desde 15 hasta 100 mg de KOH/g, o incluso desde 20 hasta 60 mg de KOH/g.
- Según realizaciones particulares, el poliéter poliol tiene una viscosidad de desde 200 hasta 8.000 mPa·s. En realizaciones adicionales, tiene una viscosidad de desde 400 hasta 5.000 mPa·s, o incluso desde 500 hasta 2.000 mPa·s.
- 20 En una realización particular, el poliéter poliol tiene una funcionalidad hidroxilo de 3-6 y un peso molecular de desde 2.000 hasta 15.000 Da.
- Según una realización, el poliéter poliol es un polímero de poli(óxido de etileno y/u óxido de propileno) que tiene una funcionalidad hidroxilo de 3-6.
- 25 En una realización adicional, el poliéter poliol es un polímero de poli(óxido de etileno y/u óxido de propileno) que tiene una funcionalidad hidroxilo de 3-6 y un peso molecular de desde 3.000 hasta 15.000 Da.
- En una realización particular, el poliéter poliol es un aducto de poli(óxido de etileno y/u óxido de propileno) de un alcohol polivalente seleccionado de glicerol, sorbitol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,2,4-trihidroxiбутано, 1,2,6-trihidroxihexano, 1,1,1-trimetiloletano, pentaeritritol, xilitol, arabitól, manitol, glucosa y sacarosa, que tiene un índice de hidroxilo de desde 15 hasta 100 mg de KOH/g.
- 30 En el compuesto de fórmula (I),  $\text{R}^2$  es un grupo alquileo lineal o ramificado, es decir, una cadena hidrocarbonada divalente saturada lineal o ramificada que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono. El término cadena hidrocarbonada se refiere a un radical de cadena que consiste en átomos de hidrógeno y carbono. En una realización particular,  $\text{R}^2$  es un grupo alquileo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  lineal o ramificado. En una realización adicional,  $\text{R}^2$  es un grupo alquileo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  lineal o ramificado, tal como los grupos metileno, etileno, propileno o butileno.
- 35 En una realización,  $\text{R}^1$  se selecciona de H y un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  lineal o ramificado, o de H y un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  lineal o ramificado, tal como los grupos metilo, etilo, propilo o butilo.
- En una realización particular, el compuesto de fórmula (I) se selecciona de ácido 2-mercaptoacético, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 2-mercaptobutírico, ácido 3-mercaptobutírico, ácido 4-mercaptobutírico, ácido 2-mercapto-4-metil-valérico, ácido 2-mercaptopentanoico, ácido 3-mercaptopentanoico, ácido 5-mercaptopentanoico, ácido 6-mercaptohexanoico, ácido 7-mercaptoheptanoico, ácido 8-mercaptooctanoico, ácido 9-mercaptononanoico, ácido 10-mercaptodecanoico, ácido 3-mercapto-2-(mercaptometil)propiónico, y los ésteres alquílicos  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , preferiblemente alquílicos  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , de los mismos, tales como 2-mercaptoacetato de metilo, etilo o propilo, 2-mercaptopropionato de metilo, etilo o propilo, 3-mercaptopropionato de metilo, etilo o propilo, 2-mercaptobutiroato de metilo, etilo o propilo, 3-mercaptobutiroato de metilo, etilo o propilo, 4-mercaptobutiroato de metilo, etilo o propilo, y mezclas de los mismos.
- 40 Según una realización, el compuesto de fórmula (I) se selecciona de ácido 2-mercaptoacético, ácido 2-mercaptopropiónico y ácido 3-mercaptopropiónico. En una realización particular, el compuesto de fórmula (I) es ácido 2-mercaptoacético. En otra realización, el compuesto de fórmula (I) es ácido 3-mercaptopropiónico.
- 45 Es particularmente adecuado que el poliéter poliol funcionalizado con mercapto obtenido después de la etapa i) mantenga uno o más grupos hidroxilo (-OH) no funcionalizados, en promedio. Por consiguiente, la razón molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al poliéter poliol en la etapa i) es de desde 0,05:1 hasta x:1, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1 (f-1).
- 50 En una realización particular, la razón molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al poliéter poliol en la etapa i)

es de desde 0,1:1 hasta x:1, o incluso desde 0,5:1 hasta x:1. En una realización adicional, es de desde 0,8:1 hasta x:1, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1. En otra realización, dicha razón es de desde 1:1 hasta x:1.

En una realización particular, x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1,5.

5 Según una realización, la razón molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al poliéter poliol en la etapa i) es de 0,05-4:1, o incluso de 0,1-3:1 (siempre que sea igual o inferior a x:1, siendo x la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1). En una realización adicional, dicha razón molar es de 0,5-3:1, o incluso de 0,8-3:1 (siempre que sea igual o inferior a x:1, siendo x la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1). En otra realización, dicha razón molar es de desde 1:1 hasta 3:1.

10 Según una realización, la razón molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al poliéter poliol en la etapa i) es de 0,05-2:1, o incluso de 0,1-2:1 (siempre que sea igual o inferior a x:1, siendo x la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1). En una realización adicional, dicha razón molar es de 0,5-1,8:1, o incluso de 0,8-1,5:1 (siempre que sea igual o inferior a x:1, siendo x la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1).

15 En una realización particular, cuando el poliéter poliol tiene una funcionalidad de 2, la razón molar compuesto de fórmula (I):poliéter poliol es de 0,05-1:1. En una realización adicional, es de 0,05-0,8:1, o incluso de 0,1-0,8:1. En otra realización, es de 0,5-1:1, o incluso de 0,5-0,8:1.

20 En una realización particular, cuando el poliéter poliol tiene una funcionalidad de 3, la razón molar compuesto de fórmula (I):poliéter poliol es de 0,05-2:1 o de 0,1-2:1. En una realización adicional, es de 0,05-1,5:1, o incluso de 0,05-1,3:1. En una realización, es de 0,1-1,5:1, o incluso de 0,1-1,3:1. En otra realización, es de 0,5-2:1, o incluso de 0,5-1,5:1. Según una realización particular, dicha razón es de 0,8-1,5:1.

En una realización particular, cuando el poliéter poliol tiene una funcionalidad de 4, la razón molar compuesto de fórmula (I):poliéter poliol es de 0,05-3:1 o de 0,1-3:1. En una realización adicional, es de 0,05-2,5:1, o incluso de 0,05-2:1. En una realización, es de 0,1-2,5:1, o incluso de 0,1-2:1. En otra realización, es de 0,5-3:1, o incluso de 0,5-2,5:1. Según una realización particular, dicha razón es de 0,8-2,5:1.

25 En una realización particular, cuando el poliéter poliol tiene una funcionalidad de 5, la razón molar compuesto de fórmula (I):poliéter poliol es de 0,05-4:1 o de 0,1-4:1. En una realización adicional, es de 0,05-3:1, o incluso de 0,05-2:1. En una realización, es de 0,1-3:1, o incluso de 0,1-2:1. En otra realización, es de 0,5-4:1, o incluso de 0,5-3:1. Según una realización particular, dicha razón es de 0,8-3:1.

30 En una realización particular, cuando el poliéter poliol tiene una funcionalidad de 6, la razón molar compuesto de fórmula (I):poliéter poliol es 0,05-5:1 o de 0,1-5:1. En una realización adicional, es de 0,05-4:1, o incluso de 0,05-3:1. En otra realización, es de 0,1-4:1, o incluso de 0,1-3:1. En otra realización, es de 0,05-2:1. En otra realización, es de 0,5-5:1, o incluso de 0,5-3:1. Según una realización particular, dicha razón es de 0,8-3:1.

35 En una realización particular, cuando el poliéter poliol tiene una funcionalidad de 6, la razón molar compuesto de fórmula (I):poliéter poliol es de 1-5:1. En una realización adicional, es de 1,5-4:1, o incluso de 2-4:1. En otra realización, es de 1-4:1, o incluso de 1-3:1.

40 La reacción entre el poliéter poliol y el compuesto de fórmula (I) en la etapa i) puede realizarse mediante medios conocidos en la técnica. En una realización, la etapa i) se realiza en presencia de un catalizador, con el fin de acelerar la reacción de esterificación entre el grupo hidroxilo en el poliéter poliol y el grupo ácido carboxílico o éster en el compuesto de fórmula (I), por ejemplo, en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 30 % en mol, o incluso del 1 al 10 % en mol, con respecto al poliéter poliol.

45 Los catalizadores de esterificación adecuados incluyen ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido fosfórico, óxidos de estaño (tales como óxido de di(n-butil)estaño, óxido-hidróxido de n-butil-estaño), óxidos fosforosos, alcanosatos de estaño (tales como bis-octanoato de estaño, bis-(2-etilhexanoato) de estaño), tris-(2-etilhexanoato) de butil-estaño, tetraoctanoato de estaño, tetra-(2-etilhexanoato) de estaño), titanatos de tetraalquilo (tales como titanato de tetra-(n-butilo), titanato de tetra-(isopropilo)). En una realización, el catalizador es un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico o ácido p-toluenosulfónico. En una realización particular, la etapa i) se realiza en presencia de ácido sulfúrico, preferiblemente ácido sulfúrico concentrado, como catalizador.

La etapa i) puede realizarse a una temperatura de desde 50 °C hasta 200 °C, tal como de 100-150 °C.

50 La reacción del poliéter poliol con el compuesto de fórmula (I) en la etapa i) puede llevarse a cabo durante de 0,5 a 24 horas, o incluso durante de 2 a 24 horas. En una realización particular, la etapa i) se lleva a cabo durante de 3 a 15 horas, o incluso durante de 5 a 10 horas.

La reacción en la etapa i) puede realizarse en presencia de un disolvente o diluyente, tal como monooles (es decir, alcoholes monovalentes), polioles, hidrocarburos, éteres, y mezclas de los mismos. En una realización particular, dicha reacción se realiza sin adición de un disolvente o diluyente.

La reacción en la etapa i) puede realizarse a vacío con el fin de retirar los subproductos de la reacción (por ejemplo, agua). En otra realización, la reacción en la etapa i) puede realizarse en condiciones de destilación azeotrópica, por ejemplo, en presencia de tolueno, de modo que el agua generada en la reacción se retire mediante destilación azeotrópica con tolueno.

- 5 Después de la etapa i) se obtiene un poliéter poliol funcionalizado con mercapto (o terminado en mercapto). Según realizaciones particulares, el poliéter poliol funcionalizado con mercapto tiene una viscosidad de desde 500 hasta 8.000 mPa·s. En realizaciones adicionales, tiene una viscosidad de desde 500 hasta 5.000 mPa·s, o incluso desde 500 hasta 3.000 mPa·s.

- 10 En una realización particular, el poliéter poliol funcionalizado con mercapto contiene, en promedio, desde 0,05 hasta 4,0 moles de grupos mercapto por mol de poliéter poliol funcionalizado con mercapto (siempre que dicho valor sea igual o inferior a x, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol de partida menos 1); es decir, el poliéter poliol de partida se hace reaccionar con desde 0,05 hasta 4,0 moles del compuesto de fórmula (I). En una realización, contiene, en promedio, 0,1-3,0, o incluso de 0,5-3,0, moles de grupos mercapto por mol de poliéter poliol funcionalizado con mercapto (siempre que dicho valor sea igual o inferior a x, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol de partida menos 1).

La cantidad de grupos mercapto en relación con el poliéter poliol funcionalizado con mercapto significa los grupos mercapto promedio y se refiere a los moles de grupos mercapto (por reacción con un compuesto de fórmula (I)) por mol de dicho poliéter poliol. Por tanto, dicha cantidad de grupos mercapto corresponde básicamente a los moles del compuesto de fórmula (I) con respecto a los moles de poliéter poliol.

- 20 El poliéter poliol funcionalizado con mercapto obtenido en la etapa i) se hace reaccionar posteriormente con un monómero de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado (también denominado en el presente documento ácido o anhídrido etilénicamente insaturado) en presencia de un iniciador de radicales libres y opcionalmente en presencia de un diluyente y/o de otros monómeros etilénicamente insaturados distintos del monómero de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado. Los ácidos o anhídridos etilénicamente insaturados adecuados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido angélico, ácido tíglico, ácido citracónico, ácido 2,3-dimetilmaleico, ácido 3-butenico, ácido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, y mezclas de los mismos.

- 25 En una realización particular, el ácido o anhídrido etilénicamente insaturado se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos. En una realización adicional, el ácido etilénicamente insaturado es ácido acrílico.

En una realización, la razón molar del ácido o anhídrido etilénicamente insaturado con respecto al poliéter poliol funcionalizado con mercapto en la etapa ii) es de desde 3:1 hasta 30:1. En una realización particular, la razón molar ácido o anhídrido etilénicamente insaturado:poliéter poliol funcionalizado con mercapto en la etapa ii) es de desde 4:1 hasta 20:1 o incluso desde 5:1 hasta 15:1.

- 35 Según una realización, la razón en peso del ácido o anhídrido etilénicamente insaturado con respecto al poliéter poliol funcionalizado con mercapto en la etapa ii) es de desde 0,01:1 hasta 0,3:1. En una realización particular, la razón en peso ácido o anhídrido etilénicamente insaturado:poliéter poliol funcionalizado con mercapto en la etapa ii) es de desde 0,02:1 hasta 0,3:1 o incluso desde 0,03:1 hasta 0,2:1.

- 40 Preferiblemente, la razón molar del ácido o anhídrido etilénicamente insaturado en la etapa ii) con respecto al compuesto de fórmula (I) en la etapa i) es igual o superior a 2. En una realización, la razón molar del ácido o anhídrido etilénicamente insaturado en la etapa ii) con respecto al compuesto de fórmula (I) en la etapa i) es de desde 2:1 hasta 30:1, o incluso desde 3:1 hasta 30:1. En una realización particular, dicha razón molar es de desde 3:1 hasta 20:1 o incluso desde 4:1 hasta 15:1.

- 45 Además del monómero de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado, pueden estar presentes otros monómeros etilénicamente insaturados en la etapa ii). Estos otros monómeros etilénicamente insaturados también se polimerizarán, junto con el ácido o anhídrido etilénicamente insaturado, en presencia del iniciador de radicales.

- 50 Los otros monómeros etilénicamente insaturados pueden estar presentes en la etapa ii) en una cantidad igual o inferior al 85 % en peso, o igual o inferior al 70 % en peso, basándose en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados presentes en la etapa ii) (es decir, el peso total de los monómeros de ácido o anhídrido etilénicamente insaturados + los demás monómeros etilénicamente insaturados). En una realización, pueden estar presentes en una cantidad igual o inferior al 50 % en peso, o igual o inferior al 40 % en peso, basándose en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados presentes en la etapa ii). Por tanto, en una realización particular, la etapa ii) comprende el 0-85 % en peso, o incluso el 0-70 % en peso, de otros monómeros etilénicamente insaturados, basándose en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados presentes en la etapa ii). En una realización adicional, la etapa ii) comprende el 0-50 % en peso, o incluso el 0-40 % en peso, de otros monómeros etilénicamente insaturados, basándose en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados presentes en la etapa ii).



- En la etapa ii), la razón molar de otros monómeros etilénicamente insaturados con respecto al ácido o anhídrido etilénicamente insaturado puede ser igual o inferior a 3:1, o incluso igual o inferior a 1:1. En una realización, la razón molar de otros monómeros etilénicamente insaturados con respecto al ácido o anhídrido etilénicamente insaturado puede ser igual o inferior a 0,5:1, o incluso igual o inferior a 0,4:1. En una realización particular, la etapa ii) comprende el 0-75 % en mol, o incluso el 0-50 % en mol, de otros monómeros etilénicamente insaturados, basándose en los moles totales de monómeros etilénicamente insaturados presentes en la etapa ii). En una realización adicional, la etapa ii) comprende el 0-40 % en moles, o incluso el 0-30 % en moles, de otros monómeros etilénicamente insaturados basándose en los moles totales de los monómeros etilénicamente insaturados presentes en la etapa ii).
- En una realización particular, el único monómero etilénicamente insaturado presente en la etapa ii) es el ácido o anhídrido etilénicamente insaturado. Es decir, no se añaden otros monómeros etilénicamente insaturados distintos del ácido o anhídrido etilénicamente insaturado.
- El término "etilénicamente insaturado" tal como se usa en el presente documento se refiere a un monómero que contiene una insaturación etilénica ( $>C=C<$ , es decir, dos átomos de carbono con doble enlace) que puede experimentar reacciones de polimerización por adición inducidas por radicales libres.
- Los otros monómeros etilénicamente insaturados pueden seleccionarse de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, butilestireno, cloroestireno, cianoestireno, bromoestireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de butilo, metacrilato de isopropilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-(dimetilaminometil)acrilamida, acetato de vinilo, y mezclas de los mismos. En una realización, el otro monómero etilénicamente insaturado es estireno.
- En una realización particular, la etapa ii) comprende hacer reaccionar el poliéter poliol funcionalizado con mercapto obtenido en la etapa i) con un monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de radicales, en la que el 15-100 % en peso del monómero etilénicamente insaturado, o incluso entre el 30-100 % en peso del monómero etilénicamente insaturado, es un ácido o anhídrido etilénicamente insaturado. En una realización particular, el 50-100 % en peso del monómero etilénicamente insaturado, o incluso el 60-100 % en peso del monómero etilénicamente insaturado, es un ácido o anhídrido etilénicamente insaturado.
- En una realización particular, la etapa ii) comprende hacer reaccionar el poliéter poliol funcionalizado con mercapto obtenido en la etapa i) con un monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de radicales, en la que el 15-100 % en mol del monómero etilénicamente insaturado, o incluso el 30-100 % en mol del monómero etilénicamente insaturado, es un ácido o anhídrido etilénicamente insaturado. En una realización particular, el 50-100 % en mol del monómero etilénicamente insaturado, o incluso el 60-100 % en mol del monómero etilénicamente insaturado, es un ácido o anhídrido etilénicamente insaturado.
- La razón molar de los monómeros etilénicamente insaturados totales (ácido o anhídrido etilénicamente insaturado + otros monómeros etilénicamente insaturados, si los hay) con respecto al poliéter poliol funcionalizado con mercapto en la etapa ii) puede ser de desde 4:1 hasta 50:1. En una realización particular, la razón molar monómeros etilénicamente insaturados totales:poliéter poliol funcionalizado con mercapto en la etapa ii) es de desde 4:1 hasta 30:1, o incluso desde 5:1 hasta 20:1.
- La etapa ii) puede realizarse opcionalmente en presencia de un diluyente. En una realización particular, la etapa ii) se realiza sin la adición de un diluyente.
- Los diluyentes adecuados incluyen monooles (es decir, alcoholes monovalentes), polioles, hidrocarburos, éteres, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el diluyente en la etapa ii) es un poliol.
- Los polioles adecuados para su uso como diluyentes en la etapa ii) incluyen polioles que tienen una funcionalidad hidroxilo de desde 2 hasta 8; o incluso desde 2 hasta 6. En una realización particular, el poliol tiene un peso molecular de desde 300 Da hasta 15.000 Da, o desde 1.000 hasta 12.000 Da. En una realización, tiene un peso molecular de desde 2.000 hasta 6.000 Da. En una realización adicional, el poliol tiene un índice de hidroxilo en el intervalo de desde 10 hasta 400, o desde 15 hasta 150, o incluso desde 15 hasta 100 mg de KOH/g.
- En una realización, el poliol usado como diluyente en la etapa ii) es un poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo de desde 2 hasta 6, un peso molecular de desde 300 hasta 15.000 Da y un índice de hidroxilo de desde 15 hasta 150 mg de KOH/g.
- En una realización, el poliol se selecciona de un poliéter poliol, un poliéster poliol y un policarbonato poliol, es decir, un poliol tal como se definió anteriormente que tiene grupos éter, grupos éster o grupos carbonato, respectivamente, dentro de la cadena de polímero.
- En una realización preferida, el poliol es un poliéter poliol, también denominado habitualmente polialquilen-poliéter poliol. En una realización preferida, dicho poliéter poliol es el producto de la polimerización de óxidos de alquilen que tienen desde 2 hasta 4 átomos de carbono (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos) en presencia de un compuesto de partida que tiene al menos un átomo de hidrógeno activo,

preferiblemente desde 2 hasta 6.

Los compuestos de partida adecuados para la obtención de poliéter poliol que pueden usarse como diluyente en la etapa ii) incluyen, por ejemplo, compuestos polihidroxílicos tales como, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-dihidroxiopropano, 1,3-dihidroxiбутano, 1,4-dihidroxiбутano, 1,4-, 1,5-, 1,6-dihidroxihexano, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-dihidroxiоктano, 1,10-dihidroxiodecano, 1,2,4-trihidroxiбутano, 1,2,6-trihidroxihexano, 1,1,1-trimetil-olefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, sorbitol, pentaeritritol, xilitol, arabitól, manitol, glucosa, sacarosa y similares; agua; amoníaco; aminoalcoholes tales como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina; y aminas primarias y/o secundarias o poliaminas tales como etilendiamina, anilina y toluendiamina. Mediante la alcoxilación del iniciador puede formarse un poliéter poliol adecuado. La reacción de alcoxilación puede catalizarse usando cualquier catalizador convencional, incluyendo, por ejemplo, hidróxido de potasio o un catalizador de cianuro de metal doble (DMC).

En una realización, el poliéter poliol que puede usarse como diluyente en la etapa ii) está formado por unidades de óxido de propileno, unidades de óxido de etileno, o mezclas de las mismas. Es decir, es un poli(óxido de etileno y/u óxido de propileno).

En una realización adicional, el poliéter poliol que puede usarse como diluyente en la etapa ii) está formado por unidades de óxido de propileno y óxido de etileno; es decir, es un copolímero de óxido de propileno-óxido de etileno. En una realización, dicho poliéter poliol es un copolímero de óxido de propileno-óxido de etileno aleatorio o de bloque con o sin grupos terminales (de ocupación de extremo) de óxido de etileno.

Por tanto, el poliéter poliol que puede usarse como diluyente en la etapa ii) puede ser un homopolímero de óxido de propileno o un homopolímero de óxido de etileno o un copolímero de óxido de propileno-óxido de etileno aleatorio o de bloque con o sin grupos terminales de óxido de etileno.

En una realización, el poliéter poliol que puede usarse como diluyente en la etapa ii) está formado por monómeros de óxido de propileno y el 0-95 % en peso, o incluso el 0-75 % en peso, de monómeros de óxido de etileno basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En una realización, dicho poliéter poliol está formado por óxido de propileno y el 0-50 % en peso, o incluso el 0-30 % en peso, de óxido de etileno basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En una realización, dicho poliéter es un homopolímero de óxido de propileno.

En una realización, el poliéter poliol que puede usarse como diluyente en la etapa ii) está formado por monómeros de óxido de etileno y el 0-95 % en peso, o incluso el 0-75 % en peso, de monómeros de óxido de propileno basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En otra realización, dicho poliéter poliol está formado por óxido de etileno y el 0-50 % en peso, o incluso el 0-30 % en peso, de óxido de propileno basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En una realización, dicho poliéter poliol es un homopolímero de óxido de etileno.

En otra realización, el poliéter poliol que puede usarse como diluyente en la etapa ii) está formado por óxido de propileno y óxido de etileno y comprende el 2-98 % en peso de monómeros de óxido de propileno y el 2-98 % en peso de monómeros de óxido de etileno, basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno). En una realización, el poliéter poliol que puede usarse como diluyente en la etapa ii) está formado por óxido de propileno y óxido de etileno y comprende el 2-50 % en peso, o incluso el 5-30 % en peso, de óxido de etileno basándose en el peso de los monómeros (monómeros de óxido de propileno + óxido de etileno).

El poliéter poliol usado como diluyente en la etapa ii) puede tener una funcionalidad hidroxilo de 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8. En una realización, tiene una funcionalidad de 3 a 6. En una realización particular, tiene una funcionalidad de 2 a 5, o incluso de 2-4. En otra realización, tiene una funcionalidad de 3.

En una realización particular, el poliéter poliol que puede usarse como diluyente en la etapa ii) es un poli(óxido de etileno y/u óxido de propileno) que tiene una funcionalidad hidroxilo de desde 2 hasta 6 y un peso molecular de desde 300 hasta 15.000 Da.

El poliéter poliol que puede usarse como diluyente en la etapa ii) puede ser el mismo que o distinto del poliéter poliol usado en la etapa i) para preparar el poliéter poliol funcionalizado con mercapto.

Si se usa un poliol como diluyente en la etapa ii), dicha etapa se realiza en una mezcla de polioles (el poliol y el poliéter poliol funcionalizado con mercapto). Se prefiere que el poliol que puede usarse como diluyente en la etapa ii) no se haya sometido a ninguna reacción o tratamiento para inducir la funcionalización con mercapto. En ese caso, la mezcla de polioles en la etapa ii) tendrá un nivel de cantidad de grupos mercapto inferior al del poliéter poliol funcionalizado con mercapto obtenido en la etapa i).

En una realización particular, la etapa ii) se realiza opcionalmente en presencia de un poliol como diluyente y la mezcla de polioles en la etapa ii) (poliol si lo hay + poliéter poliol funcionalizado con mercapto) tiene, en promedio, una cantidad de menos de 4 moles, o incluso menos de 3 moles, de grupos mercapto por mol de polioles totales (es decir, la mezcla de polioles presentes en la etapa ii)), siempre que dicho valor sea igual o inferior a x, en la que x es

la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol de partida menos 1. En una realización particular, la mezcla de polioles en la etapa ii) tiene, en promedio, una cantidad de grupos mercapto de desde 0,05 hasta 4,0, o incluso desde 0,05 hasta 3,0, moles por mol de polioles totales presentes en la etapa ii) siempre que dicho valor sea igual o inferior a x, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol de partida menos 1. En una realización, contiene, en promedio, 0,1-3,0, o incluso 0,5-3,0, moles de grupos mercapto por mol de polioles presentes en la etapa ii), siempre que dicho valor sea igual o inferior a x, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol de partida menos 1.

En una realización particular, el poliéter poliol funcionalizado con mercapto que se hace reaccionar en la etapa ii) contiene desde 0,05 hasta 4,0, o incluso desde 0,05 hasta 3,0, moles de grupos mercapto por mol de polioles totales presentes en la etapa ii) (es decir, poliéter poliol funcionalizado con mercapto + otros polioles presentes en la etapa ii), si los hay, tales como el diluyente opcional) siempre que dicho valor sea igual o inferior a x, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol de partida menos 1. En otra realización, contiene 0,1-3,0, o incluso 0,5-3,0, moles de grupos mercapto por moles totales de polioles presentes en la etapa ii). En una realización adicional, contiene 0,8-3,0 moles de grupos mercapto por moles totales de polioles presentes en la etapa ii), siempre que dicho valor sea igual o inferior a x, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol de partida menos 1.

Según una realización, el diluyente puede estar presente en la etapa ii) en una cantidad del 0 al 400 % en peso con respecto al peso del poliéter poliol funcionalizado con mercapto. En una realización, está presente en una cantidad del 5 al 400 % en peso con respecto al peso del poliéter poliol funcionalizado con mercapto. En una realización adicional, el diluyente puede estar presente en la etapa ii) en una cantidad del 0 al 300 % en peso con respecto al peso del poliéter poliol funcionalizado con mercapto, o incluso desde el 0 hasta el 250 % en peso.

La etapa ii) se realiza en presencia de un iniciador de radicales. El término "iniciador de radicales" o "iniciador de radicales libres" se refiere a un compuesto que genera un radical cuando se imparte energía (por ejemplo, de luz o calor) al compuesto. Este iniciador de radicales puede generar un radical tiilo mediante reacción con el poliéter poliol funcionalizado con mercapto. Este radical tiilo también puede inducir una reacción con los dobles enlaces carbono-carbono en el ácido o anhídrido etilénicamente insaturado (o los otros monómeros etilénicamente insaturados, si están presentes), lo que conduce a la polimerización del ácido o anhídrido etilénicamente insaturado (y los otros monómeros etilénicamente insaturados, si están presentes) consigo mismo.

Los iniciadores de radicales adecuados para la etapa ii) incluyen iniciadores de radicales libres convencionales que se conocen en la técnica, tales como iniciadores térmicos y fotoiniciadores. Los iniciadores de radicales libres adecuados incluyen iniciadores térmicos tales como peróxidos de alquilo y arilo, hidroperóxidos de alquilo y arilo, peróxidos de acilo, peroxiésteres, persulfatos, perboratos, percarbonatos y compuestos azoicos. Algunos ejemplos específicos incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo), peróxido de diisobutirilo, acetato de t-butilperoxidietilo, peroctoato de t-butilo, peroxiisobutirato de t-butilo, peroxi-3,5,5-trimetil hexanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peroxi pivalato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de cumeno, azobis(isobutironitrilo) y 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo). Los fotoiniciadores adecuados incluyen éteres de benzoína, bencilos,  $\alpha$ -hidroxil- o  $\alpha$ -alcoxi- o  $\alpha$ -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfenilo, tioxantonas y benzofenonas. Algunos ejemplos específicos incluyen metil éter de benzoína, etil éter de benzoína, isopropil éter de benzoína, n-propil éter de benzoína, isobutil éter de benzoína, n-butil éter de benzoína, benzoína, bencilo, acetofenona, 2,2-dietoxiacetofenona, 4'-hidroxiacetofenona, p-dimetilaminoacetofenona, benzofenona, 2-clorobenzofenona, 2-bencil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenona, óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, tioxanten-9-ona, 2-clorotioxanten-9-ona, 4-(dimetilamino)benzofenona, y 4,4'-dihidroxibenzofenona.

En una realización, los iniciadores incluyen peróxidos de acilo tales como peróxido de didecanoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de diisobutirilo y peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo), peroxiésteres tales como peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxidos tales como hidroperóxido de cumeno y compuestos azoicos tales como azobis(isobutironitrilo) y 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo).

En una realización, la razón molar del iniciador de radicales con respecto al poliéter poliol funcionalizado con mercapto en la etapa ii) es de desde 0,005:1 hasta 0,5:1. En una realización, la razón molar iniciador de radicales:poliéter poliol funcionalizado con mercapto en la etapa ii) es de desde 0,005:1 hasta 0,2:1, o incluso desde 0,005: hasta 0,1:1. En una realización particular, dicha razón es de 0,01-0,2:1, o incluso de 0,01-0,1:1.

En una realización particular, la cantidad del iniciador de radicales usado en la etapa ii) es de desde el 0,01 hasta el 3 % en peso, o desde el 0,05 hasta el 2 % en peso, con respecto al peso del poliéter poliol funcionalizado con mercapto. En otra realización, la cantidad del iniciador de radicales en la etapa ii) es de desde el 0,01 hasta el 0,3 % en peso, o desde el 0,03 hasta el 0,25 % en peso, con respecto al peso del poliéter poliol funcionalizado con mercapto.

En una realización, el poliéter poliol funcionalizado con mercapto está presente en la etapa ii) en una cantidad del 20-98 % en peso, o incluso del 50-98 % en peso, con respecto al peso total de todos los componentes en la etapa ii). En una realización particular, el poliéter poliol funcionalizado con mercapto está presente en la etapa ii) en una cantidad del 80-98 % en peso basándose en el peso total de todos los componentes en la etapa ii), o incluso del 85-

98 % en peso.

En una realización, el diluyente puede estar presente en la etapa ii) en una cantidad del 0-80 % en peso, o incluso del 0-50 % en peso, con respecto al peso total de todos los componentes en la etapa ii). En una realización particular, el diluyente puede estar presente en la etapa ii) en una cantidad del 0-20 % en peso, basándose en el peso total de todos los componentes en la etapa ii), o incluso del 0-10 % en peso.

En una realización, el ácido o anhídrido etilénicamente insaturado está presente en la etapa ii) en una cantidad del 2-30 % en peso, o incluso del 2-20 % en peso, con respecto al peso total de todos los componentes en la etapa ii). En una realización particular, el ácido o anhídrido etilénicamente insaturado está presente en la etapa ii) en una cantidad del 2-15 % en peso, o del 3-20 % en peso, basándose en el peso total de todos los componentes en la etapa ii). En una realización adicional, es del 3-15 % en peso.

En una realización, el otro monómero etilénicamente insaturado distinto del ácido o anhídrido etilénicamente insaturado está presente en la etapa ii) en una cantidad del 0-30 % en peso, o incluso del 0-20 % en peso, con respecto al peso total de todos los componentes en la etapa ii). En una realización particular, el otro monómero etilénicamente insaturado distinto del ácido o anhídrido etilénicamente insaturado está presente en la etapa ii) en una cantidad del 0-15 % en peso, o incluso del 0-10 % en peso, basándose en el peso total de todos los componentes en la etapa ii).

En una realización, los monómeros etilénicamente insaturados totales (ácido o anhídrido etilénicamente insaturado + otros monómeros etilénicamente insaturados, si los hay) están presentes en la etapa ii) en una cantidad del 2-60 % en peso, o incluso del 3-60 % en peso, con respecto al peso total de todos los componentes en la etapa ii). En una realización particular, la cantidad total de monómeros etilénicamente insaturados en la etapa ii) es del 2-40 % en peso, o incluso del 3-25 % en peso, basándose en el peso total de todos los componentes en la etapa ii). En una realización adicional, es del 3-20 % en peso, o incluso del 3-15 % en peso.

En una realización, el iniciador de radicales está presente en la etapa ii) en una cantidad del 0,01-5 % en peso, o incluso del 0,03-1 % en peso, con respecto al peso total de todos los componentes en la etapa ii). En otra realización, el iniciador de radicales está presente en la etapa ii) en una cantidad del 0,01-0,2 % en peso, con respecto al peso total de todos los componentes en la etapa ii).

En una realización, la etapa ii) comprende hacer reaccionar el 50-98 % en peso de poliéter poliol funcionalizado con mercapto, el 0-50 % en peso de diluyente, el 2-30 % en peso de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado, el 0,01-5 % en peso de iniciador de radicales, y el 0-30 % en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados distintos del ácido o anhídrido etilénicamente insaturado, con respecto al peso total de todos los componentes en la etapa ii).

Según una realización, la etapa ii) comprende hacer reaccionar el 80-98 % en peso de poliéter poliol funcionalizado con mercapto, el 0-20 % en peso de diluyente, el 2-30 % en peso de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado, el 0,01-5 % en peso de iniciador de radicales, y el 0-15 % en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados distintos del ácido o anhídrido etilénicamente insaturado, con respecto al peso total de todos los componentes en la etapa ii).

Si se usa un iniciador de radicales térmico, la temperatura a la que tiene lugar la etapa ii) debe seleccionarse para permitir la descomposición térmica del iniciador de radicales libres, dando lugar a radicales libres que permiten iniciar las reacciones de polimerización. En una realización particular, la etapa ii) se lleva a cabo a una temperatura de desde 25 °C hasta 200 °C, tal como de 60-160 °C, o incluso de 60-150 °C.

La reacción en la etapa ii) puede llevarse a cabo durante de 0,5 a 24 horas, o incluso durante de 2 a 24 horas. En una realización particular, la etapa ii) se lleva a cabo durante de 2 a 15 horas, o incluso durante de 4 a 10 horas.

La etapa ii) (reacción de polimerización) puede llevarse a cabo de varias maneras, incluyendo procedimientos discontinuos, semicontinuos y continuos.

Después de la etapa ii) se obtiene el polímero de la invención.

Según realizaciones particulares, el polímero de la invención tiene un peso molecular de desde 600 hasta 18.000 Da. En una realización, tiene un peso molecular de desde 3.200 hasta 18.000 Da, o incluso desde 4.500 hasta 16.000 Da.

En algunas realizaciones particulares, el polímero de la invención tiene un índice de acidez en el intervalo de desde 20 hasta 150 mg de KOH/g. En una realización, tiene un índice de acidez de desde 20 hasta 100 mg de KOH/g, o incluso desde 25 hasta 80 mg de KOH/g.

Según realizaciones particulares, el polímero de la invención tiene una viscosidad de desde 5000 hasta 250.000 mPa·s. En realizaciones adicionales, tiene una viscosidad de desde 5.000 hasta 210.000 mPa·s, o incluso desde 10.000 hasta 150.000 mPa·s.

Se ha descubierto que el polímero de la invención es útil como dispersante de los polioles obtenidos mediante acidólisis de poliuretanos. El término "acidólisis" se refiere al tratamiento de poliuretanos, preferiblemente espumas de poliuretano (de desecho), con un ácido carboxílico o un derivado del ácido carboxílico, por ejemplo, anhídrido, para convertir los poliuretanos en polioles (reciclados) mediante degradación química.

- 5 Los términos "dispersante" y "estabilizador" se usan indistintamente en el presente documento. Estos términos generalmente se refieren a un agente que se añade a un medio para evitar la coalescencia o sedimentación de las partículas contenidas en el mismo y/o para proporcionar una dispersión uniforme.

Por tanto, en otro aspecto, la invención se refiere al uso del polímero de la invención como dispersante en la acidólisis de poliuretanos.

- 10 En otro aspecto, la invención se refiere al uso del polímero de la invención para preparar dispersiones de poliol mediante acidólisis de poliuretanos.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un procedimiento para producir dispersiones de poliol a partir de poliuretano, en el que el procedimiento comprende hacer reaccionar el poliuretano con un ácido o anhídrido dicarboxílico en presencia de un polímero según la presente invención a una temperatura de desde 150 °C hasta 250 °C (procedimiento de acidólisis).

- 15

En una realización, el poliuretano en la acidólisis de la invención es una espuma de poliuretano.

Preferiblemente, el poliuretano o material de poliuretano usado como materia prima en la acidólisis son desechos de poliuretano, incluyendo desechos de poliuretano flexibles, semirrígidos y rígidos (tales como espuma PUR y espuma PIR), tales como espumas de desechos de poliuretano flexibles, semirrígidas y rígidas.

- 20 Una definición a modo de ejemplo no limitativa del término poliuretano se refiere a un polímero que contiene grupos uretano resultantes de la reacción de un poliol con un isocianato. En una realización, estos polímeros pueden obtenerse a partir de formulaciones que tienen un índice de isocianato de desde 70 hasta 550. En el contexto de la invención, se pretende que el término poliuretano también incluya poliisocianuratos (PIR). Se pretende que el término poliisocianuratos denote polímeros resultantes de la reacción de polioles con isocianatos que contienen, además de grupos funcionales uretano, otros tipos de grupos funcionales, en particular anillos triisocianúricos formados por trimerización de isocianatos. Los poliisocianuratos se obtienen normalmente a partir de formulaciones que presentan un índice de isocianato de desde 180 hasta 550. En una realización, el poliuretano usado en la presente invención es un polímero obtenido a partir de una formulación que tiene un índice de isocianato de desde 70 hasta 140, o desde 80 hasta 120. En una realización adicional, es un polímero obtenido a partir de una formulación que tiene un índice de isocianato de desde 90 hasta 110. El índice de isocianato se define como la razón de los grupos isocianato con respecto a los átomos de hidrógeno reactivos a isocianato presentes en una formulación de poliuretano. Por tanto, el índice de isocianato expresa el porcentaje de isocianato realmente usado en una formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para reaccionar con la cantidad de hidrógeno reactivo con isocianato usado en una formulación.

- 35 Las espumas de poliuretano flexibles son poliuretanos que tienen una estructura de celda abierta y una dureza de desde 30 hasta 900 N con una carga del 40 % medida según la norma EN ISO 2439:2008 (E).

Las espumas de poliuretano semirrígidas son poliuretanos que tienen una estructura de celda abierta, pero tienen una resistencia a la compresión de al menos 100 kPa medida según la norma EN ISO 844:2009.

- 40 Las espumas rígidas de poliuretano son poliuretanos que, en la región del poliuretano, tienen una estructura de celda cerrada y una resistencia a la compresión de al menos 100 kPa medida según la norma EN ISO 844:2009. En el contexto de la presente invención, el término espuma rígida de poliuretano también abarcará la espuma rígida de poliisocianurato.

- 45 A los efectos de la presente invención, los desechos de poliuretano incluyen residuos procedentes del postconsumo, en particular, materiales de poliuretano que están previstos para su eliminación por el consumidor final. Estos materiales comprenden preferiblemente espuma de poliuretano, espuma de poliuretano de alta resiliencia, espuma viscoelástica de poliuretano y/u otras espumas de poliuretano. Los desechos de poliuretano preferidos son los procedentes de cojines, tapizados y colchones.

- 50 Opcionalmente, los desechos de poliuretano pueden ser poliuretano mezclado con otros polímeros y/o cargas, por ejemplo, aquellos a base de poliéter o poliéster, siendo además poliureas y sus copolímeros adecuados para el procedimiento de acidólisis según la invención. La invención también es adecuada para poliuretanos que están asociados a polímeros termoplásticos, tales como poliolefinas, ABS o PVC. Tales termoplásticos pueden eliminarse por filtración del poliol reciclado después de la reacción de acidólisis.

Sin embargo, se prefiere usar desechos de poliuretano que estén libres de materiales textiles, metales, madera y otros materiales extraños. También se prefiere que los desechos de poliuretano estén en forma triturada.

En una realización particular, los desechos de poliuretano se clasifican para separar el poliuretano de otros materiales extraños (por ejemplo, otros polímeros distintos de los poliuretanos) y/o se trituran antes de la acidólisis.

Los ácidos o anhídridos dicarboxílicos adecuados para la acidólisis incluyen ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido málico, ácido ftálico, ácido adípico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico, anhídrido málico, anhídrido ftálico, anhídrido adípico, y mezclas de los mismos.

El ácido o anhídrido dicarboxílico puede usarse en una cantidad total de desde el 3 hasta el 50 % en peso, o incluso desde el 5 hasta el 40 % en peso, basándose en la masa total de todos los materiales o componentes de partida en la acidólisis (es decir, masa total de la reacción de acidólisis). Los materiales o componentes de partida en la acidólisis de la invención incluyen el poliuretano, el polímero de la invención, el ácido o anhídrido dicarboxílico y cualquier otro componente opcional presente en la mezcla de reacción.

En una realización, el ácido o anhídrido dicarboxílico se usa en la acidólisis en una cantidad de desde el 3 hasta el 50 % en peso, o incluso desde el 5 hasta el 40 % en peso, basándose en la suma de la masa del poliuretano, el polímero de la invención y el ácido o anhídrido dicarboxílico.

En una realización, la razón en peso de ácido o anhídrido dicarboxílico con respecto a poliuretano en la acidólisis es de desde 0,05:1 hasta 1:1, o incluso desde 0,1:1 hasta 0,5:1.

El polímero de la invención puede usarse en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 40 % en peso, o incluso desde el 1,0 hasta el 40 % en peso, basándose en la masa total de todos los materiales o componentes de partida en la acidólisis. En una realización particular, el polímero de la invención puede usarse en una cantidad de desde el 1,5 hasta el 40 % en peso, o incluso desde el 1,5 hasta el 20 % en peso, basándose en la masa total de todos los materiales o componentes de partida en la acidólisis. En una realización particular, el polímero de la invención puede usarse en una cantidad de desde el 2 hasta el 40 % en peso, o desde el 2 hasta el 20 % en peso, o incluso desde el 2 hasta el 10 % en peso, basándose en la masa total de los materiales o componentes de partida en la acidólisis.

En una realización, el polímero de la invención se usa en la acidólisis en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 40 % en peso, o incluso desde el 1,0 hasta el 40 % en peso, basándose en la suma de la masa del poliuretano, el polímero de la invención y el ácido o anhídrido dicarboxílico. En una realización particular, el polímero de la invención se usa en una cantidad de desde el 1,5 hasta el 40 % en peso, o desde el 2 hasta el 40 % en peso, o incluso desde el 2 hasta el 20 % en peso, basándose en la suma de la masa del poliuretano, el polímero de la invención y el ácido o anhídrido dicarboxílico.

En una realización, la razón en peso del polímero de la invención con respecto al poliuretano en la acidólisis es de 0,02-0,25:1, o incluso de 0,2-0,15:1.

El poliuretano puede usarse en una cantidad de desde el 45 hasta el 95 % en peso, o incluso desde el 50 hasta el 90 % en peso, basándose en la masa total de todos los materiales o componentes de partida en la acidólisis. El poliuretano puede usarse en una cantidad de desde el 50 hasta el 85 % en peso, o incluso desde el 50 hasta el 80 % en peso, basándose en la masa total de todos los materiales o componentes de partida en la acidólisis.

En una realización, el poliuretano se usa en la acidólisis en una cantidad de desde el 45 hasta el 95 % en peso, o incluso desde el 50 hasta el 90 % en peso, basándose en la suma de la masa del poliuretano, el polímero de la invención y el ácido o anhídrido dicarboxílico. En una realización, el poliuretano se usa en la acidólisis en una cantidad de desde el 50 hasta el 85 % en peso, o incluso desde el 50 hasta el 80 % en peso, basándose en la suma de la masa del poliuretano, el polímero de la invención y el ácido o anhídrido dicarboxílico.

Opcionalmente, la acidólisis puede realizarse en presencia de otros componentes adicionales, tal como un diluyente. Los diluyentes adecuados incluyen aquellos mencionados en el presente documento en relación con el diluyente opcional en la etapa ii) del procedimiento para preparar el polímero de la invención. En una realización particular, dicho diluyente es un poliol seleccionado de los dados a conocer anteriormente en relación con el diluyente en la etapa ii) del procedimiento para preparar el polímero de la invención. El diluyente opcional en la acidólisis puede ser el mismo que o distinto del diluyente opcional en la etapa ii) del procedimiento para preparar el polímero de la invención.

En una realización particular, puede usarse un diluyente en la acidólisis en una cantidad del 0-20 % en peso, o incluso del 0-10 % en peso, basándose en la masa total de todos los materiales o componentes de partida en la acidólisis.

El poliuretano usado en la acidólisis puede incluir otros componentes normalmente presentes en los poliuretanos, tales como cargas, tensioactivos, retardantes de llama, catalizadores y/o colorantes (pigmentos o tintes), por ejemplo, carbonato de calcio, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, trietilendiamina, N,N-dimetiletanolamina, dilaurato de dibutilestaño, octoato de estaño, melamina, copolímeros de bloque de polisiloxano-polioxiálquilenos, ureas y/o imidas.

La acidólisis puede realizarse a una temperatura de desde 150 hasta 250 °C. Según una realización particular, la

acidólisis puede realizarse a una temperatura de desde 170 hasta 250 °C, o incluso desde 170 hasta 220 °C.

La acidólisis puede realizarse durante de 1 a 24 horas, o durante de 1 a 8 horas, o incluso durante de 2 a 6 horas.

5 En algunas realizaciones de la invención, la acidólisis se realiza en un reactor o recipiente elaborado de acero inoxidable. En realizaciones adicionales, todos los aparatos y equipos que entran en contacto con los materiales de partida o reactivos de la acidólisis (por ejemplo, contenedores, agitadores, reactores) están elaborados de acero inoxidable.

La acidólisis según la presente invención puede llevarse a cabo en un procedimiento discontinuo, semidiscontinuo o continuo.

Después de la acidólisis, se obtiene la dispersión de polioli de la invención.

10 Según realizaciones particulares, la dispersión de polioli de la invención tiene un índice de hidroxilo en el intervalo de desde 5 hasta 650 mg de KOH/g. En una realización particular, cuando el poliuretano usado en la acidólisis es una espuma de poliuretano flexible, la dispersión de polioli resultante tiene un índice de hidroxilo en el intervalo de desde 20 hasta 50 mg de KOH/g.

15 En algunas realizaciones particulares, la dispersión de polioli de la invención tiene un índice de acidez en el intervalo de desde 5 hasta 20 mg de KOH/g. En una realización, tiene un índice de acidez de desde 5 hasta 15 mg de KOH/g.

Según realizaciones particulares, la dispersión de polioli de la invención tiene una viscosidad de desde 5.000 hasta 30.000 mPa·s. En realizaciones adicionales, tiene una viscosidad de desde 5.000 hasta 25.000 mPa·s.

20 Según realizaciones particulares, la dispersión de polioli de la invención tiene un tamaño de partícula D50 igual o inferior a 50 µm. En una realización, la dispersión de polioli de la invención tiene un tamaño de partícula D50 igual o inferior a 20 µm, o incluso igual o inferior a 10 µm. En realizaciones adicionales, tiene un tamaño de partícula D50 de desde 0,5 hasta 20 µm, o incluso de 0,5 a 10 µm. En una realización, tiene un tamaño de partícula D50 de desde 0,8 hasta 10 µm.

25 La dispersión de polioli de la invención puede usarse directamente en la fabricación de poliuretanos o puede hacerse reaccionar o mezclarse con otros componentes para ajustar sus propiedades (por ejemplo, índice de hidroxilo, índice de acidez y/o viscosidad) antes de su uso en la fabricación de poliuretanos.

Por ejemplo, puede hacerse reaccionar con un diol o triol tal como se da a conocer en el documento WO 2018/091568 A1, para aumentar su índice de OH y/o reducir su índice de acidez, antes de usarse en la fabricación de poliuretanos.

30 Alternativa o adicionalmente, puede mezclarse con un poliéter polioli (distinto de la dispersión de polioli de la invención), por ejemplo, para reducir su viscosidad, antes de usarse en la fabricación de poliuretanos. Los poliéter polioles adecuados incluyen aquellos dados a conocer anteriormente en el presente documento en relación con la preparación del polímero de la invención.

La dispersión de polioli obtenida después de la acidólisis es una dispersión de polioli reactiva con isocianato y, por tanto, puede usarse en la fabricación de poliuretanos.

35 Por consiguiente, en otro aspecto, la invención se refiere al uso de la dispersión de polioli de la invención para producir poliuretanos.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un procedimiento para preparar poliuretanos que comprende hacer reaccionar la dispersión de polioli de la invención con un poliisocianato. En otro aspecto, la invención se refiere a los poliuretanos obtenibles mediante dicho procedimiento (denominados en el presente documento poliuretanos finales).

40 Según una realización, el poliuretano final es una espuma de poliuretano, incluyendo espumas de poliuretano flexibles, semirrígidas y rígidas.

Los aditivos convencionales para la preparación de poliuretanos, las cantidades de los mismos y las condiciones de reacción variarán dependiendo del tipo y las propiedades deseadas del poliuretano que va a prepararse. El experto conoce diferentes reactivos, aditivos y condiciones necesarios para preparar el poliuretano.

45 El procedimiento para preparar poliuretanos comprende hacer reaccionar la dispersión de polioli de la invención con un poliisocianato, opcionalmente en presencia de aditivos adicionales para la preparación de poliuretanos, tales como polioles adicionales, agentes de transferencia de cadena, catalizadores, estabilizadores, agentes de expansión, retardantes de llama, cargas y/o pigmentos. Los métodos adecuados para la preparación de poliuretanos se conocen bien en la técnica.

50 Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y combinaciones de los mismos. Representantes de estos tipos son diisocianatos tales como diisocianato de m-fenileno, 2,4- y 2,6-

- diisocianatos de tolueno, mezclas de 2,4- y 2,6-hexametilen-1,6-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, hexahidrotolilen-diisocianato (e isómeros), naftilen-1,5-diisocianato, 1-metoxi-fenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-, 2,4' y 2,2'-diisocianatos, 4,4'-bifenilen-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato, y 3,3'-dimetildifenilmetan-4,4'-diisocianato; triisocianatos tales como triisocianato de 4,4',4'-trifenilmetano, polifenilisocianato de polimetileno y 2,4,6-triisocianato de tolueno; y tetraisocianatos tales como 4,4'-dimetildifenilmetan-2,2',5,5'-tetraisocianato, y mezclas de los mismos. Especialmente útiles son los isómeros 4,4', 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI), 2,4- y 2,6-diisocianatos de tolueno (TDI), y mezclas de los mismos.
- En una realización, el poliisocianato se usa en la preparación de poliuretano con un índice de isocianato de desde 60 hasta 140, o desde 80 hasta 120, o incluso desde 90 hasta 110.
- Se conocen en la técnica agentes de expansión adecuados, tales como dióxido de carbono generado por la descarboxilación del ácido carbámico generado por la reacción del agua con el isocianato, dióxido de carbono líquido, cloruro de metileno, HCFC o pentano.
- Catalizadores adecuados incluyen compuestos amínicos, tales como trietilendiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilentriamina, tetrametiletilendiamina, bis(dimetilaminoetil)éter, 1-metil-4-dimetilaminoetil-piperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetilisopropilpropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina y dimetilbencilamina; y catalizadores metálicos a base de estaño, zinc o bismuto tales como octoato de estaño, dibutildilaurato de estaño u octoato de zinc.
- Los aditivos adicionales que pueden emplearse en la preparación del poliuretano incluyen cargas (por ejemplo, talco, sílice, titanía, magnesita, carbonato de calcio, negro de carbono, grafito, silicato de magnesio o arcillas tales como caolinita y montmorillinita); retardantes de llama (por ejemplo, retardantes de llama halogenados, tales como hexabromociclododecano y polímeros bromados, o retardantes de llama de fósforo como trifenilfosfato, metilfosfonato de dimetilo, fósforo rojo o dietilfosfinato de aluminio); depuradores de ácidos (por ejemplo, estearato de calcio, óxido de magnesio, óxido de zinc, pirofosfato tetrasódico o hidrotalcita); antioxidantes (por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos, fosfitos y mezclas de los mismos); tensioactivos (por ejemplo, tensioactivos de silicio) y pigmentos.
- A menos que se especifique lo contrario, el término "peso molecular" tal como se usa en el presente documento se refiere al peso molecular promedio en número. El peso molecular promedio en número se determina mediante cromatografía de permeación en gel. Preferiblemente, peso molecular significa el peso molecular promedio en número medido mediante cromatografía de permeación en gel usando polietilenglicol como patrón.
- Las viscosidades dadas a conocer en el presente documento se determinan a 25 °C. La viscosidad se determina según la norma EN ISO 3219 a 25 °C y 25 s-1. Las mediciones de viscosidad (en mPa.s) pueden obtenerse empleando un reómetro Viscotester Haake iQ usando el husillo CC25DIN/Ti.
- Por el término "funcionalidad hidroxilo" o "funcionalidad" debe entenderse el número promedio de grupos hidroxilo por molécula de polioliol, que teóricamente es igual al número de grupos hidroxilo de la molécula de iniciador usada en la síntesis del polioliol. Tal como se usa en el presente documento, el término "funcionalidad hidroxilo" o "funcionalidad" en relación con el polioliol se refiere a la funcionalidad del iniciador usado para su preparación.
- Tal como se usa en el presente documento, el índice de hidroxilo se define como la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio necesarios para la hidrólisis completa del derivado totalmente ftalilado preparado a partir de 1 gramo de polioliol. El índice de hidroxilo puede determinarse según la norma ASTM-E1899.
- El índice de hidroxilo también puede definirse mediante la ecuación:
- $$OH = (56,1 \times 1000 \times f) / \text{peso en mol}$$
- en la que:
- OH: representa el índice de hidroxilo del polioliol,
- f: representa la funcionalidad del polioliol y
- peso en mol: representa el peso molecular del polioliol.
- El índice de acidez (o de ácido) se define como la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio necesarios para la neutralización completa de la muestra y puede determinarse según la norma ASTM D1662. Puede medirse mediante titulación del polioliol con KOH en una mezcla de alcohol isopropílico y agua (62,5/37,5 p/p).
- El tamaño de partícula D50 (o Dx(50)) significa el diámetro mediano (el 50 % del volumen de las partículas presenta un tamaño de partícula dentro del valor especificado de D50). Puede determinarse mediante difracción láser; por ejemplo, usando un espectrómetro Mastersizer 3000 dispersando la muestra en etanol y calculando la distribución



del tamaño de partícula usando la teoría de Fraunhofer.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que en ningún caso limitan el alcance de la invención.

## Ejemplos

### Métodos

- 5 Los valores de índice de hidroxilo, índice de acidez, peso molecular, viscosidad y tamaño de partícula D50 dados a conocer en los siguientes ejemplos se determinaron según las normas o métodos mencionados anteriormente.

### Materiales

- 10 Poliol A: Un poliéter poliol (PO/EO) iniciado con sorbitol (funcionalidad de 6) con un peso molecular de 11.410 Da, un índice de hidroxilo de 29,5 mg de KOH/g, un contenido de bloques terminales de poli(óxido de etileno) del 16,2 % en peso, basándose en el peso total de los monómeros de óxido de etileno y óxido de propileno (es decir, OE/(OE+OP), sin considerar el peso del iniciador), y una viscosidad a 25 °C de 1500 mPa·s.

- 15 Poliol B: Un poliéter poliol (PO/EO) iniciado con glicerol (funcionalidad de 3) con un peso molecular de 4.800 Da, un índice de hidroxilo de 35 mg de KOH/g, un contenido de bloques terminales de poli(óxido de etileno) del 18 % en peso, basándose en el peso total de los monómeros de óxido de etileno y óxido de propileno (es decir, OE/(OE+OP), sin considerar el peso del iniciador), y una viscosidad a 25 °C de 870 mPa·s.

Se adquirió ácido sulfúrico (98 %) de Sigma Aldrich.

Se adquirió ácido mercaptoacético (98 %) de Sigma Aldrich.

Se adquirió ácido acrílico (98 %) de Acros Organics.

Se adquirió hidroperóxido de cumilo (CHP) (80 %) de Acros Organics.

- 20 Se adquirió Trigonox 421 de Nuryon.

Alcupol® F4811 es un poliol de Repsol. Es glicerol propoxilado con el 12 % de óxido de etileno; con un peso molecular de 3500 y un índice de hidroxilo de 48 mg de KOH/g.

Tegoamin® BDE y Tegoamin® 33 son catalizadores de amina adquiridos de Evonik.

Kosmos® 29 es un catalizador metálico a base de octoato estannoso adquirido de Evonik.

- 25 Tegostab® B8255 es un tensioactivo a base de silicona adquirido de Evonik.

TDI T80/20 es una mezcla de las dos formas isoméricas 2,4-diisocianato de tolueno y 2,6-diisocianato de tolueno en una razón 80:20, adquirida de Covestro (Desmodur® T80).

### Ejemplos 1-3: Procedimiento general para la síntesis de poliéter polioles funcionalizados con mercapto

- 30 Se cargaron el poliol, el compuesto de fórmula (I), y ácido sulfúrico concentrado en un reactor de vidrio de 1 l equipado con agitación, camisa y conexión a una bomba de vacío. Se elevó la temperatura hasta 120 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 7 h. Se aplicó vacío (150 mbar) durante todo el procedimiento para retirar agua del sistema.

Los detalles de cada ejemplo y las propiedades de los productos resultantes se muestran en la siguiente tabla.

Ejemplo		1	2	3
Poliéter poliol	Tipo	Poliol A	Poliol A	Poliol B
	g	600,8	603,21	599,49
Comp. (I)	Tipo	ácido mercaptoacético		
	g	4,86	12,54	12,39
Comp. (I):poliéter poliol	razón molar	1,1:1	2,7:1	1,1:1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g	0,27	0,34	0,25
Viscosidad	mPa·s	2163	2669	1492
Índice de acidez	mg de KOH/g	0,91	2,18	1,61

### Ejemplos 4-8: Procedimiento general para la reacción de polimerización (injerto)

- 35 Se cargó un reactor de vidrio de 250 ml equipado con agitación mecánica, camisa calefactora y un condensador con el poliol funcionalizado con mercapto y ácido acrílico. Se burbujeó nitrógeno en la mezcla durante 5 min para retirar el oxígeno, y luego se añadió el iniciador de radicales al sistema. Se elevó la temperatura hasta 90 °C bajo nitrógeno y se mantuvo durante 8 h.

Los detalles de cada ejemplo y las propiedades de los productos resultantes se muestran en la siguiente tabla.

Ejemplo		4	5	6	7	8
Poliol funcionalizado con SH (ejemplo)	Ej.	1	1	1	2	3
	g	100,47	100,3	99,87	99,78	100,64
Ácido acrílico	g	7,88	7,82	3,8	7,82	9,82
Ácido acrílico:poliol funcionalizado con SH	razón molar	13:1	13,1:1	7:1	13,1:1	6,5:1
Iniciador	Tipo	Trigonox 421				
	g	0,12	0,44	0,07	0,07	0,13
Viscosidad	mPa·s	44700	203200	14097	21052	14360
Índice de acidez	mg de KOH/g	53,95	47,1	33,9	55,15	66,9

#### Ejemplos 9-16: Procedimiento general para la acidólisis de espuma de poliuretano

Se realizó la acidólisis de espuma de poliuretano siguiendo el procedimiento descrito en el documento DE 19512778 C1. Básicamente, se usó para el procedimiento un reactor de vidrio de tres bocas calentado eléctricamente y con la temperatura controlada equipado con un agitador. Inicialmente se introdujo el dispersante en el reactor. Luego se elevó la temperatura hasta 200 °C, y se añadieron los desechos de espuma de poliuretano flexible de diisocianato de tolueno (TDI) sopladados con agua y el ácido dicarboxílico sobre el dispersante. Se agitó la mezcla durante 2-6 horas a 200 °C y luego se enfrió mientras se agitaba.

Los detalles de cada ejemplo y las propiedades de los productos resultantes se muestran en la siguiente tabla. Los % en peso indicados se basan en la masa total de los componentes añadidos al reactor.

Ejemplo	9	10	11	12	13	14	15	16
Tipo de dispersante (ejemplo)	4	5	6	6	6	7	8	8
Dispersante (% en peso)	8,62	8,62	8,62	4,31	2,16	2,16	8,62	2,16
Índice de acidez (mg de KOH/g)	6,8	8,85	8,4	8,8	10,6	10,3	12,75	12,9
Viscosidad a 25 °C (mPa·s)	24087	17327	14193	18153	15440	13647	9479	7609
Tamaño de partícula D50 (µm)	3,81	2,36	4,88	1,04	1,01	5,86	7,32	2,04

Todos los polioles reciclados resultantes tenían partículas finamente dispersas y eran estables frente a la sedimentación a temperatura ambiente durante al menos 1 mes. No se encontraron geles en el poliol reciclado.

#### Ejemplo comparativo 1 (uso de poliol funcionalizado con mercapto no injertado como dispersante)

Se realizó la acidólisis de espuma de poliuretano siguiendo el mismo procedimiento tal como se describió anteriormente para los ejemplos 9-16 y usando el 8,62 % en peso del poliol funcionalizado con mercapto preparado en el ejemplo 1 como dispersante.

El poliol reciclado así obtenido tenía una viscosidad tan alta que ni siquiera pudo medirse. El tamaño de partícula Dx(50) fue de 386 µm y las partículas sólidas precipitaron en menos de 24 h.

#### Ejemplos comparativos 2-5 (uso de poliol no funcionalizado injertado como dispersante)

En los ejemplos comparativos 2-5 se usó un poliol según el documento DE 19512778 C1 y el documento WO 2018/091568 A1 como dispersante en la acidólisis de espuma de poliuretano. Es un poliéter poliol que se hizo reaccionar directamente con un monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de radicales, sin funcionalización previa del poliéter poliol con un grupo mercapto.

Estos dispersantes, obtenidos mediante injerto de ácido acrílico directamente sobre el poliéter poliol (poliol B), se usaron en la reacción de acidólisis en las mismas condiciones que en los ejemplos 9-16 anteriores según la invención.

Los detalles de cada ejemplo se muestran en la siguiente tabla. Los % en peso indicados se basan en la masa total de los componentes añadidos al reactor.

Ejemplo comparativo		2	3	4	5
Injerto	Poliéter poliol (tipo)	Poliol B	Poliol B	Poliol B	Poliol B
	Ácido acrílico:poliéter poliol (razón molar)	11,1:1	11,1:1	6,5:1	6,5:1
Acidólisis	Dispersante (% en peso)	30	8,62	30	2,16

En los ejemplos comparativos 2 y 4, se usó el dispersante en una cantidad similar a la dada a conocer para este mismo tipo de dispersantes en el documento DE 19512778 C1 y el documento WO 2018/091568 A1, es decir, aproximadamente el 30 % en peso. En los ejemplos comparativos 3 y 5, se usó el dispersante en una cantidad similar a la usada en los ejemplos anteriores según la invención.

Las propiedades de los polioles reciclados resultantes fueron las siguientes:

- Ejemplo comparativo 2: la viscosidad del polioli reciclado era tan alta que ni siquiera pudo medirse, lo que lo hace inadecuado para su uso directo en la fabricación de poliuretanos. Además, el polioli reciclado también contenía geles, lo que lo hace inadecuado para la fabricación de poliuretanos.

5 - Ejemplo comparativo 3: el polioli reciclado contenía geles, lo que lo hace inadecuado para la fabricación de poliuretanos.

- Ejemplo comparativo 4: el polioli reciclado tenía una viscosidad muy alta (81430 mPa·s), lo que lo hace inadecuado para su uso directo en la fabricación de poliuretanos.

- Ejemplo comparativo 5: el polioli reciclado tenía un gran tamaño de partícula D50 (23,9  $\mu\text{m}$ ), lo que denota que la dispersión de polioli no es estable. De hecho, las partículas sólidas precipitaron en menos de 5 días.

10 Estos ejemplos comparativos demuestran que los polioles injertados no funcionalizados con mercapto, tales como los dados a conocer en el documento DE 19512778 C1 y el documento WO 2018/091568 A1, son menos eficientes como dispersantes en la acidólisis de poliuretanos y no pueden usarse en una cantidad tan baja como los que son según la presente invención. Además, cuando se usan en cantidades mayores, proporcionan dispersiones de polioli con una viscosidad muy alta, lo que puede impedir su uso (directo) en la producción industrial de poliuretanos.

#### 15 Ejemplos 17-20 y ejemplos comparativos 6-9: Procedimiento general para la preparación de espumas de poliuretano

Se usaron los polioles reciclados de la presente invención (ej. 9, ej. 11, ej. 12 y ej. 15) y los polioles reciclados de la presente invención (ej. comparativos 2-5) como material de partida para la preparación de espumas de poliuretano. Los reactivos usados para la preparación de las espumas y sus cantidades expresadas en partes por cien partes de polioli (pphp) se detallan en la siguiente tabla.

20 Para preparar las espumas de poliuretano se siguió el siguiente procedimiento. Se añadieron los polioles, agua, catalizadores de amina (Tegoamin® BDE y Tegoamin® 33), catalizador de octoato estannoso (Kosmos® 29) y tensioactivo de silicona (Tegostab® B8255) en relación con 500 g de polioli en un contenedor de 1 litro. Se mezcló el contenido a 2.000 rpm durante 60 segundos con un agitador. Luego se desgasificó la mezcla así obtenida durante 10 segundos. Mientras el mezclador aún giraba, se añadió la cantidad necesaria de diisocianato de tolueno al

25 contenedor y se mezcló el contenido a 2.000 rpm durante 10 segundos. Luego se vertió la mezcla en una caja de prueba cuadrada de 25x25 cm, donde la espuma subió hasta que se completó la reacción. Luego se calentó la espuma en un horno a 150 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se dejó curar la espuma durante 24 horas a temperatura ambiente antes de proceder a su evaluación.

	Objetivo	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8	Ej. comp. 9
Alcupol® F4811 (pphp)	100	94	94	94	94	94	94	94	94
Polioli del ej. 9 (pphp)	0	6	0	0	0	0	0	0	0
Polioli del ej. 11 (pphp)	0	0	6	0	0	0	0	0	0
Polioli del ej. 12 (pphp)	0	0	0	6	0	0	0	0	0
Polioli del ej. 15 (pphp)	0	0	0	0	6	0	0	0	0
Polioli del ej. comp. 2 (pphp)	0	0	0	0	0	6	0	0	0
Polioli del ej. comp. 3 (pphp)	0	0	0	0	0	0	6	0	0
Polioli del ej. comp. 4 (pphp)	0	0	0	0	0	0	0	6	0
Polioli del ej. comp. 5 (pphp)	0	0	0	0	0	0	0	0	6
Agua (pphp)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Tegoamin® BDE (pphp)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tegoamin® 33 (pphp)	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Kosmos® 29 (pphp)	0,23	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
Tegostab® B8255 (pphp)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25

## ES 2 993 343 T3

TDI 80/20 (pphp)	49,4	48,4	48,4	48,4	48,4	48,4	48,4	48,4	48,4
Densidad (kg/m <sup>3</sup> ) según la norma ASTM D3574 <sup>1)</sup>	23,1	22,9	22,8	22,4	23,0	22,7	24,3	45,7	22,6
Tensión de compresión al 40 % (kPa) según la norma ISO3386 <sup>2)</sup>	2,72	2,68	2,84	2,91	3,00	3,49	4,05	-	3,59
Resiliencia (%) según la norma ISO8307 <sup>3)</sup>	41	38	40	39	42	24	30	-	24
Deformación por compresión al 75 % (%) según la norma ISO1856 <sup>4)</sup>	5,2	6,3	5,4	5,3	5,1	16,9	22,1	-	13,3
Porosidad (mm/s) según la norma ISO9237 <sup>5)</sup>	1,355	1,270	988	982	963	83	7	-	98
Aspecto visual	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	encogimiento medio	encogimiento excesivo	encogimiento excesivo	encogimiento medio

<sup>1)</sup> Puede aceptarse una tolerancia del 10 % para el valor de densidad.

<sup>2)</sup> La tensión de compresión es una medida de las propiedades de sustentación de la espuma y define la aplicación en la que puede usarse la espuma. En aplicaciones de asientos o rebordeado, el primer parámetro determinante para una comodidad óptima es la dureza de la espuma. Si la espuma es demasiado dura (es decir, mayor tensión de compresión), puede restringir el flujo en los vasos sanguíneos capilares debajo de la piel y provocar malestar.

<sup>3)</sup> Las espumas de alta resiliencia (es decir, con valores de resiliencia más altos) están destinadas a aplicaciones de muebles y ropa de cama de alta calidad, que necesitan características mejoradas de durabilidad y comodidad.

<sup>4)</sup> Valores de deformación por compresión más altos en comparación con el objetivo indican una peor recuperación de la espuma con el uso.

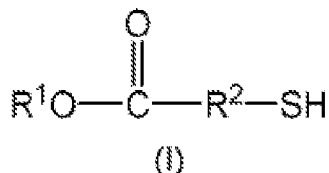
<sup>5)</sup> Los valores de porosidad más altos significan una mejor transpirabilidad, lo cual es más deseado en espumas de poliuretano flexibles.

Tal como se muestra en la tabla anterior, las espumas de poliuretano flexibles obtenidas sustituyendo 6 partes de Alcupol® F4811 por los polioles de los ejemplos comparativos 2-5 (véanse las espumas de poliuretano en los ejemplos comparativos 6-9) tienen peores valores de porosidad, deformación por compresión al 75 %, resiliencia y tensión de compresión que los obtenidos sustituyendo 6 partes de polioli Alcupol® F4811 por los polioles de la presente invención (véanse las espumas de poliuretano en los ejemplos 17-20). Los polioles reciclados de la invención proporcionan espumas de poliuretano con muy buenas propiedades, comparables a los valores objetivo con sólo Alcupol® F4811 como fuente de polioli.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de un polímero obtenible mediante un procedimiento que comprende:

i) hacer reaccionar un poliéter poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2-6 y un peso molecular promedio en número de 300-15.000 Da, con un compuesto de fórmula (I)



en la que

R<sup>1</sup> se selecciona de H y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, y

R<sup>2</sup> es un grupo alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado,

en una razón molar compuesto de fórmula (I):poliéter poliol de desde 0,05:1 hasta x:1, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1, para proporcionar un poliéter poliol funcionalizado con mercapto; y

ii) hacer reaccionar el poliéter poliol funcionalizado con mercapto resultante con un monómero de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de radicales;

como dispersante en la acidólisis de poliuretanos.

2. Uso según la reivindicación 1, en el que:

- el poliéter poliol está constituido por unidades de óxido de propileno, unidades de óxido de etileno, o mezclas de las mismas; y/o
- el poliéter poliol tiene un peso molecular promedio en número de 3.000-15.000 Da, preferiblemente de 4.000 a 13.000 Da.

3. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol es de 3-6, preferiblemente de 3 ó 6.

4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la razón molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al poliéter poliol es de desde 0,1:1 hasta x:1, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1; preferiblemente desde 0,5:1 hasta x:1.

5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la razón molar del monómero de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado con respecto al poliéter poliol funcionalizado con mercapto en la etapa ii) es de desde 3:1 hasta 30:1; preferiblemente desde 4:1 hasta 20:1.

6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el monómero de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido angélico, ácido tíglico, ácido citracónico, ácido 2,3-dimetilmaleico, ácido 3-butenico, ácido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, y mezclas de los mismos; preferiblemente es ácido acrílico.

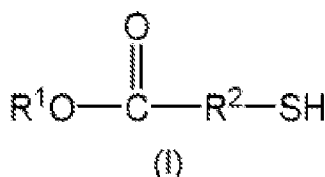
7. Procedimiento para producir dispersiones de poliol a partir de poliuretano, en el que el procedimiento comprende hacer reaccionar el poliuretano con un ácido o anhídrido dicarboxílico en presencia de un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 a una temperatura de desde 150 °C hasta 250 °C.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que:

- el polímero está presente en una cantidad de desde el 1,5 hasta el 40 % en peso, basándose en la masa total de la reacción; preferiblemente desde el 1,5 hasta el 20 % en peso; y/o
- la razón en peso de ácido o anhídrido dicarboxílico con respecto a poliuretano es de desde 0,05:1 hasta 1:1; preferiblemente desde 0,1:1 hasta 0,5:1; y/o
- el ácido o anhídrido dicarboxílico se selecciona de ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido málico, ácido ftálico, ácido adípico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico,

anhídrido málico, anhídrido ftálico, anhídrido adípico, y mezclas de los mismos.

9. Dispersión de poliol obtenible mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8.
10. Uso de la dispersión de poliol según la reivindicación 9, para producir poliuretano, preferiblemente espuma de poliuretano.
11. Poliuretano obtenible mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar la dispersión de poliol según la reivindicación 9 con un poliisocianato.
12. Polímero obtenible mediante un procedimiento que comprende:
- i) hacer reaccionar un poliéter poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo de 3-6 y un peso molecular promedio en número de 3.000-15.000 Da, con un compuesto de fórmula (I)



en la que

R<sup>1</sup> se selecciona de H y un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, y

R<sup>2</sup> es un grupo alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado,

- en una razón molar compuesto de fórmula (I):poliéter poliol de desde 0,05:1 hasta x:1, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1, para proporcionar un poliéter poliol funcionalizado con mercapto; y
- ii) hacer reaccionar el poliéter poliol funcionalizado con mercapto resultante con un monómero de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de radicales.
13. Polímero según la reivindicación 12, en el que:
- el poliéter poliol está constituido por unidades de óxido de propileno, unidades de óxido de etileno, o mezclas de las mismas, y/o
  - el poliéter poliol tiene un peso molecular promedio en número de 4.000-13.000 Da.
14. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en el que:
- la razón molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al poliéter poliol es de desde 0,1:1 hasta x:1, en la que x es la funcionalidad hidroxilo del poliéter poliol menos 1; preferiblemente desde 0,5:1 hasta x:1; y/o
  - la razón molar del monómero de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado con respecto al poliéter poliol funcionalizado con mercapto en la etapa ii) es de desde 3:1 hasta 30:1, preferiblemente desde 4:1 hasta 20:1.
15. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el monómero de ácido o anhídrido etilénicamente insaturado se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido angélico, ácido tíglico, ácido citracónico, ácido 2,3-dimetilmaleico, ácido 3-butenico, ácido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, y mezclas de los mismos; preferiblemente es ácido acrílico.