

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 838 685**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)
C08G 65/22 (2006.01)
C08G 65/30 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2008** **E 16173339 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2020** **EP 3085716**

54 Título: **Polioles autocatalíticos**

30 Prioridad:

19.09.2007 US 973459 P
10.09.2008 US 207745

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
02.07.2021

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen , DE

72 Inventor/es:

BURDENIUC, JUAN JESUS y
VEDAGE, GAMINI ANANDA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 838 685 T3

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

DESCRIPCIÓN

Poliolos autocatalíticos

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en general a composiciones de poliol poliméricas y a métodos de preparación de tales composiciones. Además, la presente invención se refiere a formulaciones de poliol que contienen estas composiciones de poliol poliméricas y a métodos de preparación de gel y espuma de poliuretano empleando tales composiciones de poliol poliméricas.

Generalmente, los poliols pueden usarse con poliisocianatos y catalizadores y/u otros aditivos para formar poliuretanos y espumas de poliuretano para una amplia variedad de aplicaciones comerciales. A menudo se usan catalizadores a base de amina en la producción de espuma de poliuretano. Puede ser beneficioso limitar la volatilidad de este componente de amina o reducir la cantidad de su uso en una formulación de poliuretano. Además de reducir los compuestos orgánicos volátiles (COV), disminuir la volatilidad o reducir el nivel de uso de amina, puede reducir la exposición de los trabajadores, mejorar la seguridad y abordar problemas de calidad.

Se conoce que los compuestos con grupos amina terciaria son catalizadores útiles para reacciones de uretano. Ciertos poliols, tales como un poliols autocatalíticos, contienen grupos amina terciaria que pueden reducir o eliminar la necesidad de catalizadores de amina terciaria típicos en formulaciones para poliuretanos. La reactividad del sistema de reacción de uretano puede mantenerse a un nivel reducido de catalizador de amina terciaria. Además, la presencia de múltiples grupos amina terciaria en un compuesto de poliol autocatalítico permite que se una químicamente durante una reacción de reticulación de gel o espuma de poliuretano, por ejemplo. El producto resultante puede estar sustancialmente libre de emisiones de amina volátil.

El documento US 2006/0258832 A1 describe un proceso para preparar polieteralcoholes autocatalíticos haciendo reaccionar sustancias iniciadoras H-funcionales que contienen al menos un grupo amino que es catalíticamente activo en la reacción de uretano, y al menos un grupo que es reactivo frente a óxidos de alquileo, con óxidos de alquileo.

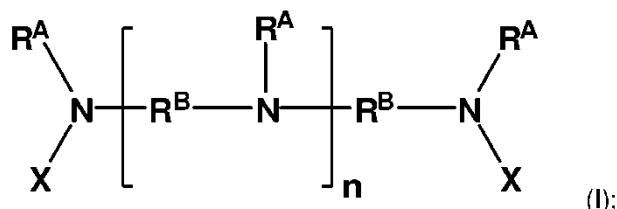
Por tanto, para aplicaciones de uretano, es deseable producir compuestos o composiciones de poliol que tengan múltiples grupos amina terciaria para reducir, o eliminar, tanto la cantidad de catalizador de amina terciaria usada como las emisiones de amina volátil. Por consiguiente, las composiciones de poliol poliméricas de la presente invención van dirigidas a estos fines.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención da a conocer composiciones de poliol poliméricas que comprenden compuestos de poliol, y métodos de preparación de tales composiciones. Estas composiciones de poliol poliméricas tienen generalmente un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde 400 hasta 20.000. Tales composiciones de poliol poliméricas pueden actuar como poliols autocatalíticos en aplicaciones de gel y espuma de poliuretano.

Las composiciones de poliol poliméricas según la presente invención comprenden un producto de reacción de:

(a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

cada R^{A} es metilo;

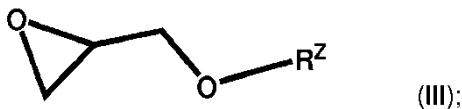
cada R^{B} es independientemente un alcanodiilo lineal C_4 o un alcanodiilo lineal C_5 o un alcanodiilo lineal C_6 ;

cada X es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de desde 250 hasta 1500; y

- (b) al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:

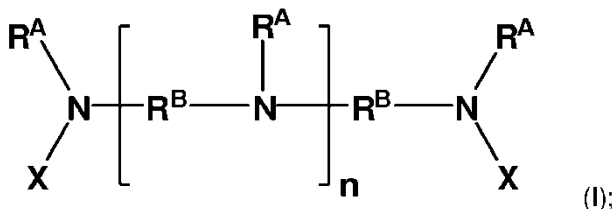


en la que:

R^Z es hidrógeno, fenilo, un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado C_1-C_6 o un alquilo lineal o ramificado C_1-C_{18} .

Las composiciones de poliol poliméricas según la presente invención comprenden un producto de reacción de:

- (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

cada R^A es metilo;

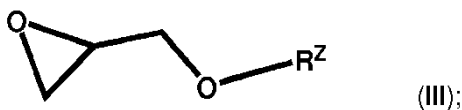
cada R^B es independientemente un alcanodiilo lineal o ramificado C_3-C_6 ;

cada X es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de desde 250 hasta 1500; y

- (b) al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



en la que:

R^Z es hidrógeno o un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado C_1-C_6 .

En otro aspecto de la presente invención, una formulación de poliol según la reivindicación 7 comprende un producto de contacto de:

- (i) una composición de poliol polimérica y

- (ii) al menos un segundo poliol, siendo el al menos un segundo poliol al menos un poliéter-poliol, al menos un poliéster-poliol o al menos un poliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos.

En aún otro aspecto, la presente invención proporciona una composición según la reivindicación 10 que comprende un producto de contacto de:

- (i) al menos un poliisocianato y

- (ii) una formulación de poliol que comprende una composición de poliol polimérica.

En este aspecto, la composición puede comprender además al menos un catalizador de uretano y/o al menos un aditivo. La formulación de polioliol puede comprender además al menos un segundo polioliol además de la composición de polioliol polimérica. El al menos un segundo polioliol puede ser al menos un poliéter-polioliol, al menos un poliéster-polioliol o al menos un polioliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos.

La presente invención también da a conocer un método de preparación de un poliuretano según la reivindicación 8. Un método de este tipo comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérica, en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de una composición de catalizador en condiciones suficientes para producir el poliuretano. Adicionalmente, la formulación de polioliol puede comprender además al menos un segundo polioliol.

En otro aspecto, una espuma de poliuretano puede producirse poniendo en contacto al menos un poliisocianato con una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérica, en presencia de al menos un agente de expansión y una cantidad catalíticamente efectiva de una composición de catalizador en condiciones suficientes para producir la espuma de poliuretano.

Un método adicional para preparar una espuma de poliuretano se da a conocer en otro aspecto de esta invención. Este método comprende:

(a) formar una premezcla que comprende:

- (i) una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérica;
- (ii) de 0,5 a 50 pphp de agente de expansión;
- (iii) de cero a 20 pphp de agua;
- (iv) de 0,05 a 10 pphp de reticulante;
- (v) de 0,5 a 10 pphp de tensioactivo de silicio;
- (vi) de cero a 50 pphp de retardador de la llama;
- (vii) de cero a 20 pphp de un catalizador de gelificación o un catalizador de expansión, o una combinación de los mismos;

(b) poner en contacto la premezcla con al menos un poliisocianato a un índice de isocianato de desde 40 hasta 800. Partes en peso por cien partes en peso de la formulación de polioliol se abrevia como pphp.

Las composiciones de la presente invención tienen múltiples grupos amina terciaria, que son útiles en aplicaciones de gel y espuma de poliuretano. En algunos aspectos, la presente invención proporciona espumas de poliuretano que están sustancialmente libres de aminas volátiles y/u olores de amina.

BREVE DESCRIPCIÓN DE VARIAS VISTAS DE LOS DIBUJOS

La **FIG. 1** presenta un gráfico de la altura de espuma frente al tiempo para las formulaciones de espuma del ejemplo 13 y del ejemplo 15.

DEFINICIONES

Las siguientes definiciones y abreviaturas se proporcionan con el fin de ayudar a los expertos en la técnica a comprender la descripción detallada de la presente invención. En la medida en que cualquier definición o utilización proporcionada por cualquier documento incorporado al presente documento mediante referencia entre en conflicto con la definición o utilización proporcionada en el presente documento, la definición o utilización proporcionada en el presente documento prevalece.

AHEW - peso equivalente de hidrógeno de amina.

EO - óxido de etileno.

EW - peso equivalente de hidroxilo del polioliol.

Índice de isocianato - La cantidad real de poliisocianato usada dividida entre la cantidad estequiométrica requerida teóricamente de poliisocianato requerida para reaccionar con todo el hidrógeno activo en la mezcla de reacción, multiplicada por 100. También se conoce como (Eq. de NCO/Eq. de hidrógeno activo)x100.

MDI - diisocianato de difenilmetano.

Mn - peso molecular promedio en número.

5 Mw - peso molecular promedio en peso.

PO - óxido de propileno.

pphp - partes en peso por cien partes en peso de la formulación de polioli.

10 PUR - poliuretano.

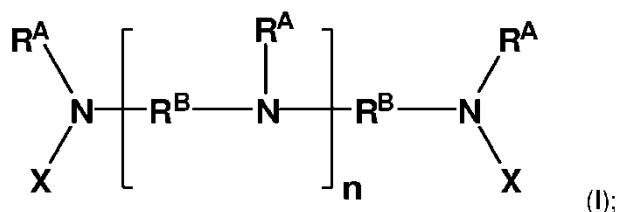
TDI - diisocianato de tolueno.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Composiciones de polioli poliméricas

20 La presente invención da a conocer composiciones de polioli poliméricas que comprenden compuestos de polioli, y métodos de preparación de tales composiciones. Estas composiciones de polioli poliméricas tienen a menudo un peso molecular promedio en peso (Mw) en un intervalo de desde 400 hasta 20.000. Las composiciones de polioli poliméricas según la presente invención comprenden un producto de reacción de:

25 (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

30 cada R^{A} es metilo;

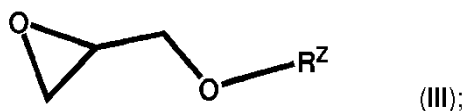
cada R^{B} es independientemente un alcanodiilo lineal C_4 o un alcanodiilo lineal C_5 o un alcanodiilo lineal C_6 ;

35 cada X es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

40 la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de desde 250 hasta 1500; y

(b) al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:

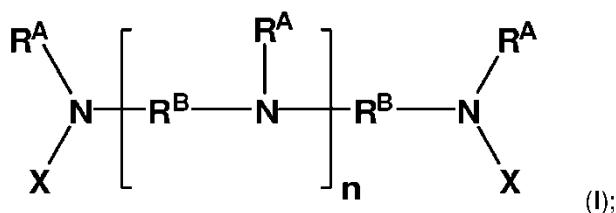


45 en la que:

R^{Z} es hidrógeno, fenilo, un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado $\text{C}_1\text{-C}_6$ o un alquilo lineal o ramificado $\text{C}_1\text{-C}_{18}$.

50 Las composiciones de polioli poliméricas según la presente invención comprenden un producto de reacción de:

(a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

cada R^{A} es metilo;

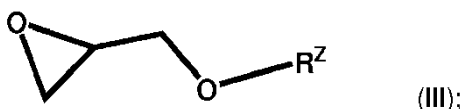
cada R^{B} es independientemente un alcanodiilo lineal o ramificado $\text{C}_3\text{-C}_6$;

cada X es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de desde 250 hasta 1500; y

(b) al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



en la que:

R^{Z} es hidrógeno o un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado $\text{C}_1\text{-C}_6$.

Las composiciones de polioli poliméricas de la presente invención tienen generalmente un M_w en un intervalo de desde 400 hasta 20.000. En otro aspecto, la composición de polioli polimérica tiene un M_w en un intervalo de desde 500 hasta 15.000, desde 600 hasta 10.000, desde 700 hasta 8000 o desde 800 hasta 6000. En aún otro aspecto, el M_w de la composición de polioli polimérica está en un intervalo de desde 900 hasta 5500 o desde 1000 hasta 5000. En un aspecto adicional, el M_w de la composición de polioli polimérica es de entre 1500 y 4500.

Los datos de M_w según esta divulgación, y los datos presentados en los ejemplos que siguen, pueden determinarse mediante desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI) o cromatografía de permeación en gel. Obsérvese que la determinación del M_w de la composición polimérica incluye, por ejemplo, cuando el número entero n en la fórmula (I) es igual a cero.

Según un aspecto de la presente invención, la composición de polioli polimérica tiene un índice de hidroxilo que oscila entre 5 y 600 mg de KOH/g. En otros aspectos de la presente invención, la composición de polioli polimérica tiene un índice de hidroxilo de desde 10 hasta 550, desde 15 hasta 500 o desde 20 hasta 450. En aún otro aspecto, el índice de hidroxilo de la composición de polioli polimérica está en un intervalo de desde 30 hasta 400.

En otro aspecto de la presente invención, la composición de polioli polimérica puede tener un peso equivalente de hidroxilo (EW) de desde 75 hasta 12.000. Alternativamente, la composición de polioli polimérica tiene un EW de desde 100 hasta 10.000, desde 125 hasta 6.000 o desde 150 hasta 4.000. En un aspecto diferente, el EW de la composición de polioli polimérica está en un intervalo de desde 200 hasta 2.000.

Las composiciones de polioli poliméricas de esta invención también pueden caracterizarse mediante un valor de amina. Por ejemplo, los valores de amina de las composiciones de polioli poliméricas dadas a conocer en el presente documento están normalmente en un intervalo de desde 10 hasta 800 mg de KOH/g. En algunos aspectos de esta invención, los valores de amina se encuentran dentro de un intervalo de desde 25 hasta 700, tal como, por ejemplo, desde 50 hasta 600 o desde 75 hasta 500.

Al describir R^{B} como restos "alcanodiilo" en la fórmula (I), los solicitantes están especificando el número de átomos de carbono en el respectivo resto, junto con el número de átomos de hidrógeno requeridos para ajustarse a las reglas de valencia química para el respectivo resto diilo. Por ejemplo, en la fórmula (I), el hecho de que R^{B} esté unido a otros dos grupos es consistente con esta descripción de un resto alcanodiilo.

A menos que se especifique lo contrario, los grupos alcanodiilo descritos en el presente documento pretenden incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un resto dado; por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los diastereómeros están incluidos dentro de esta definición. Como ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, el término propanodiilo pretende incluir 1,1-propanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,3-propanodiilo, y 2,2-propanodiilo. De manera similar, butanodiilo pretende incluir todos los estereo- y regiodiisómeros de butano, por ejemplo, n-butano-1,1-diilo, n-butano-1,2-diilo, n-butano-1,3-diilo, n-butano-1,4-diilo, n-butano-2,3-diilo, 2-metilpropano-1,1-diilo, 2-metilpropano-1,3-diilo, etcétera.

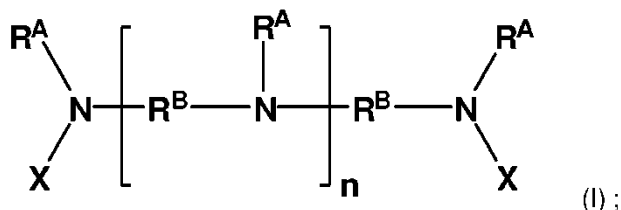
Está dentro del alcance de la presente invención que cada R^A en la fórmula (I) sea metilo.

Cada R^B es independientemente un alcanodiilo lineal o ramificado C_3-C_6 , tal como, por ejemplo, un alcanodiilo lineal o ramificado C_3-C_4 . En un aspecto de esta invención, R^B puede ser un alcanodiilo lineal C_3 (es decir, 1,3-propanodiilo).

En la fórmula (I), cada X es un átomo de hidrógeno.

Las composiciones de poliol poliméricas y composiciones de amina poliméricas dadas a conocer en el presente documento se describen como polímeros, indicando que comprenden al menos una unidad de repetición. El uso por parte de los solicitantes del término "polímero" pretende incluir todos los polímeros de peso molecular, incluyendo los polímeros de bajo peso molecular u oligómeros. Dado que no hay un límite aceptado en la industria en el peso molecular entre un polímero y un oligómero, los solicitantes han elegido usar el término polímero a lo largo de esta divulgación y pretenden que el término polímero abarque también los oligómeros.

Dado que las composiciones de la presente invención son poliméricas, incluyen necesariamente mezclas de moléculas de diferente tamaño, con diferentes números de unidades de repetición. Además, para una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que R^A , R^B y X son tal como se indicó anteriormente, el número entero n puede ser cero.

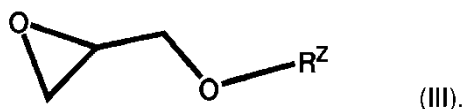
Por ejemplo, el resto dentro de los corchetes de la fórmula (I) ilustra una unidad de repetición en una molécula o compuesto dado, representando el número entero "n" el número de unidades de repetición en esta molécula o compuesto. Dado que la composición de amina polimérica dada a conocer en el presente documento es polimérica, se representa necesariamente mediante una mezcla de moléculas o compuestos de diversos tamaños, es decir, diversos valores de n. De acuerdo con esta invención, n está en un intervalo de desde 0 hasta 10. Se entiende que n representa un número entero que designa el número de unidades de repetición para una única molécula o compuesto dentro de la composición polimérica, teniendo la composición polimérica una distribución de valores de n, una distribución de tamaños moleculares y una distribución de pesos moleculares. Un valor promedio de n en la fórmula (I) puede determinarse fácilmente a partir del respectivo peso molecular promedio en número (M_n), tal como se da a conocer en la publicación de patente estadounidense n.º 2008-0194776, publicada el 14 de agosto de 2008 y la solicitud de patente estadounidense n.º 11/740.307, presentada el 26 de abril de 2007. La determinación de un valor promedio de n no dará como resultado necesariamente un número entero, dependiendo de la respectiva distribución de peso molecular.

El peso molecular promedio en número (M_n) de la composición de amina polimérica está en un intervalo de desde 250 hasta 1500. En otros aspectos de esta invención, el M_n de la composición de amina polimérica puede estar en un intervalo de desde 275 hasta 1000, por ejemplo, desde 300 hasta 800.

Las composiciones de poliol poliméricas de la presente invención se describen como polioles, indicando que comprenden al menos un resto hidroxilo. Los solicitantes han elegido usar el término "poliol" a lo largo de esta divulgación y pretenden que el término "poliol" abarque también los "dioles". Las composiciones de poliol poliméricas de la presente invención pueden actuar como polioles autocatalíticos en ciertas aplicaciones de gel y espuma de poliuretano.

Las composiciones de poliol poliméricas de la presente invención comprenden un producto de reacción de la composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen fórmula (I) y

al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



R^Z en la fórmula (III) puede ser hidrógeno, fenilo, un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado C_1-C_6 o un alquilo lineal o ramificado C_1-C_{18} . Por ejemplo, R^Z puede ser hidrógeno, fenilo o un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado C_1-C_6 , en un aspecto de esta invención. R^Z es metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo, en otro aspecto de esta invención. Además, R^Z puede ser fenilo o fenilo butil-sustituido todavía en otro aspecto de esta invención.

Según la presente invención se dan a conocer métodos de preparación de estas composiciones de poliol poliméricas. Métodos de producción del material de partida de composición de amina polimérica útiles para la síntesis de una composición de poliol polimérica se dan a conocer en la publicación de patente estadounidense n.º 2008-0194776, publicada el 14 de agosto de 2008, y la solicitud de patente estadounidense n.º 11/740.307, presentada el 26 de abril de 2007. Un método de este tipo comprende:

A. combinar una primera amina primaria con una cetona, aldehído o primer nitrilo α,β -insaturado para formar una cetona, aldehído o primer nitrilo intermedio;

B. introducir la cetona, aldehído o primer nitrilo intermedio en una primera fase líquida que contiene una segunda amina primaria en presencia de hidrógeno para formar un polímero de diamina secundaria, pudiendo ser la segunda amina primaria igual a o diferente de la primera amina primaria;

C. combinar el polímero de diamina secundaria con un segundo nitrilo α,β -insaturado para formar compuestos bis-cianoetilados, pudiendo ser el segundo nitrilo igual a o diferente del primer nitrilo; y

D. introducir los compuestos bis-cianoetilados en una segunda fase líquida en presencia de hidrógeno para formar una composición de amina polimérica.

Este método puede dar como resultado una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula (I), en la que:

cada R^A es metilo;

cada R^B es independientemente un alcanodiilo lineal o ramificado C_3-C_6 ;

cada X es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

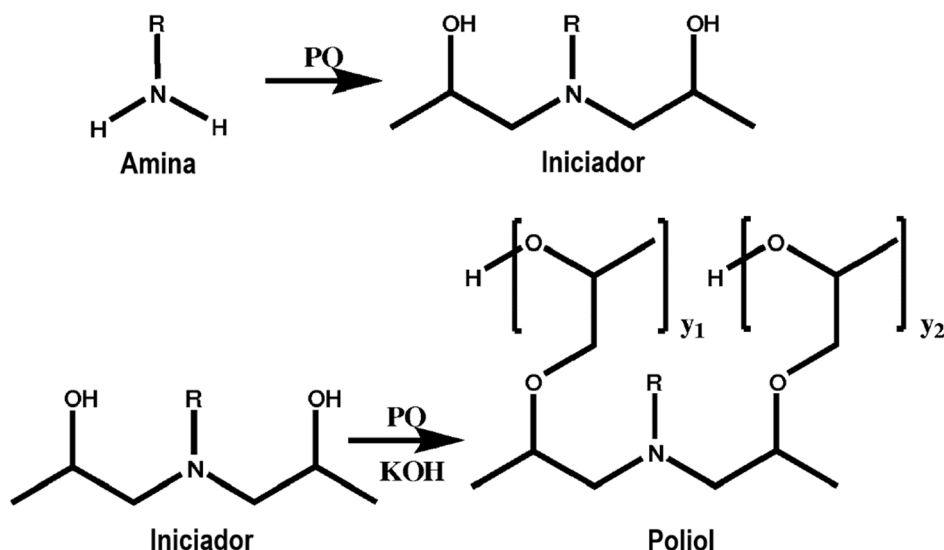
la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de desde 250 hasta 1500.

Un procedimiento general para producir una composición de poliol polimérica a partir de un compuesto de amina o composición de amina polimérica es tal como sigue. En primer lugar, la amina se hace reaccionar con al menos un compuesto de epóxido, al menos un compuesto de glicidil éter o combinaciones de los mismos. Para su ilustración, la síntesis se describirá de manera genérica para óxido de etileno u óxido de propileno, pero el alcance de la invención no está limitado a solo estos compuestos de epóxido. El compuesto o composición de amina se hace reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno, habitualmente a temperaturas en el intervalo de 40°C a 120°C. La cantidad de óxido requerida se basa normalmente en la cantidad estequiométrica de hidrógenos activos en el compuesto o composición de amina. Tras completar la adición del respectivo óxido, la mezcla de reacción puede mantenerse a 40-120°C durante dos horas hasta que haya reaccionado todo el óxido.

El iniciador de poliol obtenido en esta reacción se mezcla entonces con un catalizador y esta mezcla se hace reaccionar posteriormente con óxido de etileno u óxido de propileno a una temperatura en un intervalo de desde 100°C hasta 160°C. Un catalizador tradicional usado en esta reacción, y conocido por los expertos en la técnica, es KOH. Otros catalizadores de hidróxido alcalino o hidróxido hidratado basados en Ba (bario) o Sr (estroncio) pueden emplearse como catalizador de alcoxilación, produciendo productos con menos insaturación que aquellos producidos usando el catalizador de KOH tradicional. Procesos para producir polioles usando catalizadores de Ba o Sr se describen en las patentes estadounidenses n.ºs 5.070.125; 5.010.187; y 5.114.619. Los altos niveles de insaturación, especialmente con polioles de alto peso equivalente, actúan como terminadores de cadena en la producción de espuma de poliuretano, dando lugar a, por ejemplo, espumas con una escasa resistencia a la compresión, escasa resistencia a la tracción, una reactividad reducida y un rendimiento de envejecimiento reducido en condiciones húmedas. Los catalizadores de Ba y Sr también proporcionan una eficiencia de ocupación de hidroxilo primario mejorada para el mismo porcentaje en peso de óxido de etileno usado. Cuando se usan catalizadores de Ba o Sr, puede añadirse agua

durante la reacción del óxido de etileno u óxido de propileno con el iniciador. Esta adición de agua puede reducir la cantidad de insaturación en el producto de polioliol final. Otro catalizador que puede usarse para producir polioles es un catalizador de cianuro de metal doble, que puede proporcionar una distribución de peso molecular diferente de la composición de polioliol polimérica de la conseguida usando KOH. Ejemplos de catalizadores de cianuro de metal doble se proporcionan en las patentes estadounidenses n.ºs 5.470.813; 5.589.431; y 6.008.263.

En un aspecto, usando óxido de propileno como reactante, la mezcla de reacción que contiene el iniciador de polioliol y catalizador (en agua) se calienta hasta una temperatura en un intervalo de desde 100°C hasta 160°C y se reduce la presión para eliminar el agua pero no volatilizar otros materiales de la mezcla de reacción. El agua se elimina hasta el punto en el que el catalizador de hidróxido ya no está disuelto. A una temperatura de 100°C, el óxido de propileno se alimenta al reactor a una tasa de flujo suficiente para mantener la presión en el reactor en el intervalo de 30-60 psig. La tasa de adición y la cantidad del óxido de propileno añadida depende del tipo de polioliol deseado. Adicionalmente, si se desea, el producto puede entonces ocuparse posteriormente con óxido de etileno a la misma temperatura y presión para dar un polioliol que contiene grupos hidroxilo primario. Un esquema de reacción generalizado para la síntesis de un polioliol a partir de un compuesto de amina se muestra a continuación para un compuesto con una fórmula general $R-NH_2$, en la que R puede ser, en algunos aspectos, un grupo que contiene átomos de hidrógeno activos. El catalizador de KOH y el reactante de óxido de propileno se ilustran, e y_1 e y_2 son independientemente números enteros en un intervalo de desde 1 hasta 60.



Tras la formación del polioliol se requiere la neutralización del catalizador alcalino residual, seguida de la filtración de la sal resultante, si es necesario. Una neutralización insuficiente puede conducir a problemas no deseados en la producción de espuma de PUR, tal como tasas y cantidades inconsistentes de espumación del poliuretano, y decoloraciones. Un agente de neutralización tradicional es el ácido clorhídrico. Una alternativa al ácido clorhídrico para la neutralización es el uso de un exceso de ácido fórmico, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 4.877.879. El ácido fórmico en exceso puede descomponerse en dióxido de carbono e hidrógeno a temperaturas elevadas si se desea.

Si el catalizador alcalino usado para producir el polioliol es KOH y la neutralización es con ácido fórmico, la sal de formiato de potasio resultante generalmente es soluble en la mezcla de polioliol. Si se usa hidróxido de bario o estroncio, puede ser necesaria filtración para eliminar la sal.

Puede ser necesaria la eliminación de materiales volátiles dependiendo del método de síntesis usado, el tipo de catalizador, el contenido de agua inicial, el grado de isomerización de polioliol, etc. Puede usarse destilación a vacío para eliminar el material de bajo punto de ebullición o volátil de la composición de polioliol polimérica. Los expertos en la técnica conocen otros métodos de formación de un polioliol a partir de una amina, incluyendo los procesos descritos en la patente estadounidense n.º 5.476.969, la patente estadounidense n.º 5.589.431 y la publicación PCT WO 2004/060956.

Los solicitantes dan a conocer varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen, pero no se limitan a, un intervalo de número de átomos, un intervalo de números enteros, un intervalo de pesos moleculares, un intervalo de equivalentes de peso, un intervalo de índices de hidroxilo y un intervalo de temperaturas. Cuando los solicitantes dan a conocer o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los solicitantes es dar a conocer o reivindicar individualmente cada número posible que un intervalo de este tipo pueda abarcar razonablemente, incluyendo los puntos de extremo del intervalo así como cualquier subintervalo y combinaciones de subintervalos abarcados en el mismo. Por ejemplo, cuando los solicitantes dan a conocer o reivindican un resto químico que tiene un cierto número

de átomos de carbono, la intención del solicitante es dar a conocer o reivindicar individualmente cada número posible que un intervalo de este tipo pueda abarcar, consistente con la divulgación en el presente documento. Por ejemplo, la divulgación de que "R^Y" puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado C₁ a C₁₈, o en lenguaje alternativo que tiene desde 1 hasta 18 átomos de carbono, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo "R^Y" que puede seleccionarse independientemente de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 o 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un alquilo C₁ a C₆), e incluyendo también cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alquilo C₃ a C₆ y C₈ a C₁₂).

De manera similar, otro ejemplo representativo sigue para el peso molecular promedio en peso (Mw) de las composiciones de poliol poliméricas. Mediante una divulgación de que la composición de poliol polimérica tiene un Mw de desde 400 hasta 20.000, los solicitantes pretenden decir que el Mw puede seleccionarse de 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700, 3800, 3900, 4000, 4100, 4200, 4300, 4400, 4500, 4600, 4700, 4800, 4900, 5000, 5100, 5200, 5300, 5400, 5500, 5600, 5700, 5800, 5900, 6000, 6100, 6200, 6300, 6400, 6500, 6600, 6700, 6800, 6900, 7000, 7100, 7200, 7300, 7400, 7500, 7600, 7700, 7800, 7900, 8000, 8100, 8200, 8300, 8400, 8500, 8600, 8700, 8800, 8900, 9000, 9100, 9200, 9300, 9400, 9500, 9600, 9700, 9800, 9900, 10.000, 10.500, 11.000, 11.500, 12.000, 12.500, 13.000, 13.500, 14.000, 14.500, 15.000, 15.500, 16.000, 16.500, 17.000, 17.500, 18.000, 18.500, 19.000, 19.500 o 20.000. Adicionalmente, el Mw puede estar dentro de cualquier intervalo de desde 400 hasta 20.000 (por ejemplo, el Mw está en un intervalo de desde 1000 hasta 5000) y este también incluye cualquier combinación de intervalos entre 400 y 20.000. Igualmente, todos los demás intervalos dados a conocer en el presente documento deben interpretarse de una manera similar a estos dos ejemplos.

El término "producto de contacto" se usa en el presente documento para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera y durante cualquier duración de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto mediante combinación o mezclado. Además, la puesta en contacto de cualquier componente puede producirse en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones o formulaciones descritas en el presente documento. La combinación de materiales o componentes adicionales puede realizarse mediante cualquier método conocido por un experto en la técnica. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, disoluciones, suspensiones, productos de reacción y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los respectivos componentes reaccionen entre sí.

Aunque las composiciones y los métodos se describen en términos de "que comprenden" diversos componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas.

Formulaciones de poliol

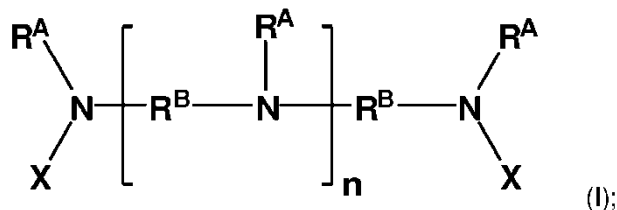
Una formulación de poliol se proporciona en otro aspecto de la presente invención. Una formulación de este tipo comprende un producto de contacto de:

(i) una composición de poliol polimérica y

(ii) al menos un segundo poliol, siendo el al menos un segundo poliol al menos un poliéter-poliol, al menos un poliéster-poliol o al menos un poliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos.

La composición de poliol polimérica tiene generalmente un Mw de desde 400 hasta 20.000 y comprende un producto de reacción de:

(a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

cada R^A es metilo;

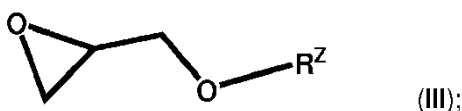
cada R^B es independientemente un alcanodiilo lineal C₄ o un alcanodiilo lineal C₅ o un alcanodiilo lineal C₆;

cada X es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de desde 250 hasta 1500; y

(b) al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:

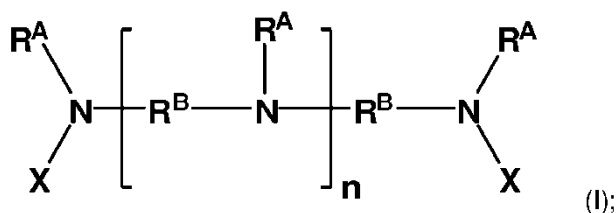


en la que:

R^Z es hidrógeno, fenilo, un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado C₁-C₆ o un alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₈.

La composición de poliol polimérica tiene generalmente un Mw de desde 400 hasta 20.000 y comprende un producto de reacción de:

(a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

cada R^A es metilo;

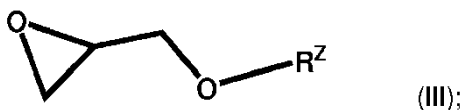
cada R^B es independientemente un alcanodiilo lineal o ramificado C₃-C₆;

cada X es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de desde 250 hasta 1500; y

(b) al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



en la que:

R^Z es hidrógeno o un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado C₁-C₆.

Los polioles pueden usarse con poliisocianatos para formar poliuretanos y espumas de poliuretano de esta invención, tal como se comenta más adelante. En un aspecto, una composición de poliol polimérica de la presente invención puede usarse con poliisocianatos sin la adición de otros polioles.

Alternativamente puede usarse una formulación de poliol. Una formulación de este tipo comprende un producto de contacto de una composición de poliol polimérica con al menos un segundo poliol, siendo el al menos un segundo poliol al menos un poliéter-poliol, al menos un poliéster-poliol o al menos un poliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos. En la formulación de poliol, la relación en peso de la composición de poliol polimérica con respecto al al menos un segundo poliol puede oscilar entre 50:1 y 1:5.000. En otros aspectos, la relación en peso de la

composición de polioliol polimérica con respecto al al menos un segundo polioliol en la formulación de polioliol puede oscilar entre 10:1 y 1:1.000, entre 5:1 y 1:500 o entre 4:1 a 1:250. Aún en otro aspecto, la relación en peso de la composición de polioliol polimérica con respecto al al menos un segundo polioliol está en un intervalo de desde 3:1 hasta 1:100 o desde 2:1 hasta 1:50.

Los segundos polioles adecuados que pueden usarse en formulaciones de polioliol, y posteriormente en procesos de formación de espuma de PUR, si se desea, incluyen éter- y poliéster-polioles de polialquileno. El éter-polioliol de polialquileno incluye los polímeros de poli(óxido de alquileno) tales como polímeros y copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihidroxilados, incluyendo dioles y trioles. Los polioles incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, ciclohexanodiol, azúcares tales como sacarosa y polioles de bajo peso molecular similares, o una combinación de los mismos.

Los poliéter-polioles de amina pueden usarse en la presente invención. Estos pueden prepararse cuando una amina tal como, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, tolilendiamina, difenilmetanodiamina o trietanolamina se hace reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno.

En otro aspecto de la presente invención pueden usarse un único poliéter-polioliol de alto peso molecular, o una mezcla de poliéter-polioles de alto peso molecular, tales como mezclas de materiales di- y trifuncionales y/o materiales con diferente peso molecular o diferente composición química. En aún otro aspecto de la presente invención pueden usarse poliéster-polioles, incluyendo aquellos producidos cuando un ácido dicarboxílico se hace reaccionar con un exceso de un diol. Los ejemplos no limitativos incluyen ácido adípico o ácido ftálico o anhídrido ftálico que reacciona con etilenglicol o butanodiol. Polioles útiles en la presente invención pueden producirse haciendo reaccionar una lactona con un exceso de un diol, por ejemplo, caprolactona que se hace reaccionar con propilenglicol. En un aspecto adicional, compuestos que contienen hidrógeno activo, o polioles, tales como poliéster-polioles y poliéter-polioles, y combinaciones de los mismos, son útiles en la presente invención.

Además de poliéster- y poliéter-polioles puede emplearse un polioliol polimérico. Un polioliol polimérico no es una composición de polioliol polimérica de esta invención. Una composición de polioliol polimérica, tal como se comentó anteriormente, comprende un producto de reacción de una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen fórmula (I) y al menos un compuesto de glicidil éter que tiene fórmula (III). Los polioles poliméricos pueden usarse, por ejemplo, en espumas de poliuretano para aumentar la resistencia a la deformación de la espuma, es decir, para aumentar las propiedades de soporte de carga de la espuma. Los expertos en la técnica conocen polioles poliméricos adecuados (incluyendo polioles copoliméricos) e incluyen, pero no se limitan a, polioles injertados, polioles modificados con poliurea y similares, o mezclas de los mismos. Un polioliol injertado puede ser un triol en el que están copolimerizados por injerto monómeros de vinilo, tales como estireno y acrilonitrilo. Un polioliol modificado con poliurea puede ser un polioliol que contiene una dispersión de poliurea formada mediante la reacción de una diamina con TDI. El TDI se usa a menudo en exceso, así que algo del TDI puede reaccionar tanto con el polioliol como con la poliurea. Una variación del polioliol modificado con poliurea se abrevia polioliol PIPA, y se forma mediante la polimerización *in situ* de TDI y alcanolamina en el polioliol.

En otro aspecto, el al menos un segundo polioliol que es útil en las composiciones o formulaciones de la presente invención es al menos un poliéter-polioliol, al menos un poliéster-polioliol o al menos un polioliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos. Dependiendo de los requisitos de soporte de carga y la aplicación de uso final particular de la espuma, los polioles poliméricos pueden carecer de la formulación de polioliol, o pueden comprender hasta el 100 por cien de la parte del al menos un segundo polioliol de la formulación de polioliol. En otro aspecto, los polioles poliméricos pueden comprender desde el 10 por ciento hasta el 80 por ciento en peso, o desde el 25 por ciento hasta el 65 por ciento en peso, de la parte de segundo polioliol de la formulación de polioliol.

Con respecto a la presente invención, cuando se habla de una cantidad en peso de un material en una composición o formulación, la cantidad dependerá de la cantidad total de polioliol empleada. Por tanto, pphp es las partes en peso por cien partes en peso de la formulación de polioliol. Como ejemplo, si la formulación de polioliol incluye el 50% de una composición de polioliol polimérica de la presente invención y el 50% de un poliéster-polioliol, el polioliol total en la formulación se usa para determinar las pphp de otros materiales. Por tanto, las pphp de un agente de expansión usado, por ejemplo, en una formulación de espuma de poliuretano dependen de la cantidad total de polioliol en la formulación de polioliol (composición de polioliol polimérica más todos los demás polioles).

Poliisocianatos

Los poliisocianatos que son útiles en el proceso de formación de gel o espuma de poliuretano incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de fenileno, diisocianato de tolueno (TDI), isómeros de diisocianato de difenilmetano (MDI), MDI hidratado y diisocianato de 1,5-naftaleno. Por ejemplo, 2,4-TDI, 2,6-TDI, y mezclas de los mismos, pueden emplearse fácilmente en la presente invención. Otras mezclas de diisocianatos adecuadas incluyen, pero no se limitan a, aquellas conocidas en la técnica como MDI bruto, o PAPI, que contienen diisocianato de 4,4'-difenilmetano junto con otros poliisocianatos superiores isoméricos y análogos. En otro

aspecto de esta invención, son adecuados prepolímeros de poliisocianatos que comprenden una mezcla que ha reaccionado previamente de manera parcial de poliisocianatos y poliéter- o poliéster-poliol. Todavía en otro aspecto, el poliisocianato comprende MDI, o consiste esencialmente en MDI o mezclas de MDI. En aún otro aspecto, el poliisocianato comprende MDI o TDI, o una combinación de los mismos.

Las composiciones y los métodos de preparación de espuma de PUR de la presente invención pueden usarse para producir muchos tipos de espuma. Las composiciones son útiles, por ejemplo, en la formación de productos de espuma para aplicaciones rígidas, semirrígidas y flexibles, cada una de las cuales puede requerir un índice de isocianato diferente. Tal como se definió previamente, el índice de isocianato es la cantidad real de poliisocianato usada dividida entre la cantidad estequiométrica requerida teóricamente de poliisocianato requerida para reaccionar con todo el hidrógeno activo en la mezcla de reacción, multiplicada por 100. Para los fines de la presente invención, el índice de isocianato está representado por la ecuación: Índice de isocianato = (Eq. de NCO/Eq. de hidrógeno activo) x 100, siendo Eq. de NCO el número de grupos funcionales NCO en el poliisocianato, y siendo Eq. de hidrógeno activo el número de átomos de hidrógeno activos equivalentes.

Los productos de espuma que se producen con un índice de isocianato de desde 40 hasta 800 están dentro del alcance de esta invención. Según otros aspectos de la presente invención, el índice de isocianato es de desde 50 hasta 500 o desde 60 hasta 300. Alternativamente, los productos de espuma producidos con un índice de isocianato de desde 70 hasta 200 son útiles en otros aspectos de esta invención.

Catalizadores de uretano

La presencia de múltiples grupos amina terciaria en las composiciones de polioli poliméricas de la presente invención puede o bien reducir o bien eliminar la necesidad de incluir un catalizador de uretano convencional cuando se formula un polímero o espuma de poliuretano. Sin embargo, en otros aspectos de la presente invención, los catalizadores de uretano pueden emplearse en composiciones o formulaciones junto con tales composiciones de polioli poliméricas.

Generalmente, los sistemas de catalizador de espuma de poliuretano comprenden compuestos que aceleran las reacciones tanto de expansión (agua-isocianato) como de gelificación (poliol-isocianato). Es beneficioso equilibrar estas reacciones con el fin de producir espumas de calidad con propiedades aceptables. Las composiciones y formulaciones de la presente invención pueden comprender un único compuesto que acelera, pero mantiene en equilibrio, las reacciones tanto de expansión como de gelificación. Alternativamente, las composiciones pueden comprender al menos un catalizador que acelera predominantemente la reacción de expansión (un catalizador de expansión) o al menos un catalizador que acelera predominantemente la reacción de gelificación (un catalizador de gelificación), o una combinación de los mismos. Tal como se describe en el presente documento, un catalizador de expansión es un catalizador que acelera predominantemente la reacción de expansión, pero también puede, en ciertas circunstancias, acelerar la reacción de gelificación, aunque en un menor grado. De manera similar, un catalizador de gelificación es un catalizador que acelera predominantemente la reacción de gelificación, pero también puede, en ciertas circunstancias, acelerar la reacción de expansión, aunque en un menor grado.

Los catalizadores de uretano que son adecuados para su uso en las composiciones descritas en el presente documento incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de sal metálica, compuestos organometálicos, compuestos con funcionalidad amina o una combinación de los mismos. Los catalizadores de sal metálica y compuestos organometálicos no limitativos incluyen organoestaños, organobismutos, sales de estaño, sales de bismuto y similares, o cualquier combinación de los mismos. Los compuestos de amina pueden incluir, por ejemplo, catalizadores de gelificación tales como trietilendiamina (TEDA), N-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, N-metilmorfolina (disponible comercialmente como catalizador DABCO[®] NMM), N-etilmorfolina (disponible comercialmente como catalizador DABCO[®] NEM), trietilamina (disponible comercialmente como catalizador DABCO[®] TETN), N,N'-dimetilpiperazina, 1,3,5-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina (disponible comercialmente como catalizador Polycat[®] 41), 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (disponible comercialmente como catalizador DABCO TMR[®] 30), N-metildiciclohexilamina (disponible comercialmente como catalizador Polycat[®] 12), pentametildipropilentríamina (disponible comercialmente como catalizador Polycat[®] 77), N-metil-N'-(2-dimetilamino)-etil-piperazina, tributilamina, dimetilaminociclohexilamina (disponible comercialmente como catalizador Polycat[®] 8), pentametildipropilentríamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, tris(3-dimetilamino)propilamina (disponible comercialmente como catalizador Polycat[®] 9), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno (disponible comercialmente como catalizador DABCO[®] DBU o sus derivados bloqueados con ácido, y similares, así como cualquier combinación de los mismos. Los catalizadores de amina terciaria no fugitivos incluyen catalizadores tanto de gelificación como de expansión. Los catalizadores de gelificación a modo de ejemplo incluyen N,N-bis(3-dimetilamino-propil)-N-isopropanolamina, N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina (disponible comercialmente como catalizador DABCO[®] T), N,N,N'-trimetilaminopropiletanolamina (disponible comercialmente como catalizador Polycat[®] 17), N,N-dimetiletanolamina (disponible comercialmente como catalizador DABCO[®] DMEA), N,N-dimetil-N',N'-2-hidroxi(propil)-1,3-propilendiamina, dimetilaminopropilamina (DMPA); N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, metil-hidroxi-etil-piperazina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina (disponible comercialmente como catalizador Polycat[®] 15), N,N-dimetilaminopropilurea (disponible comercialmente como catalizadores DABCO[®] NE1060 o DABCO[®] NE1070), N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)urea (disponible comercialmente como catalizadores DABCO[®] NE1060 o DABCO[®] NE1070), bis(dimetilamino)-2-propanol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-(2-hidroxipropil)imidazol, N-(2-hidroxietil)imidazol, y similares, o cualquier otro catalizador de gelificación que

contenga un grupo reactivo con isocianato. Los catalizadores de expansión incluyen, pero no se limitan a, pentametildietilentriamina (disponible comercialmente como catalizador Polycat® 5), hexametiltrietilentetramina, heptametiltetraetilenpentamina, bis(dimetilaminoetil) éter (disponible comercialmente como catalizador DABCO® BL19, y similares, así como cualquier combinación de los mismos. Tal como se indicó anteriormente, algunos de estos catalizadores pueden acelerar las reacciones tanto de gelificación como de expansión.

Los catalizadores de expansión no fugitivos a modo de ejemplo incluyen 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol (disponible comercialmente como catalizador DABCO® NE200), dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil) éter, N,N,N'-trimetil-N'-aminopropil-bis(aminoetil) éter (disponible comercialmente como catalizador DABCO® NE300), y similares, o cualquier catalizador de expansión de amina terciaria que contenga un grupo reactivo con isocianato.

Adicionalmente, algunos de estos catalizadores también pueden acelerar la reacción de trimerización, es decir, la reacción de poliisocianatos para formar poliisocianuratos. Aunque no es un requisito, las composiciones de la presente invención pueden comprender además otros materiales catalíticos, tales como sales de carboxilato, que también pueden acelerar la reacción de trimerización.

Con respecto a la presente invención, cuando se habla de una cantidad en peso de una composición de catalizador, la cantidad incluirá la cantidad total de todos los catalizadores, a menos que se establezca lo contrario. Como ejemplo, si se usan 0,8 pphp de un catalizador de gelificación y 0,7 pphp de un catalizador de expansión en una composición de catalizador dada, la cantidad del catalizador de espuma de poliuretano total es 1,5 pphp.

Agentes de expansión

Los agentes de expansión que pueden usarse solos o en combinación en el proceso de formación de espuma de PUR incluyen, pero no se limitan a, agua, cloruro de metileno, acetona, clorofluorocarburos (CFC), hidrofluorocarburos (HFC), hidroclorofluorocarburos (HCFC) e hidrocarburos. Los ejemplos no limitativos de HFC incluyen HFC-245fa, HFC-134a y HFC-365. Los ejemplos ilustrativos de HCFC incluyen HCFC-141b, HCFC-22 y HCFC-123. Los hidrocarburos a modo de ejemplo incluyen n-pentano, iso-pentano, ciclopentano y similares, o cualquier combinación de los mismos.

La cantidad de agente de expansión usada puede variar basándose en, por ejemplo, el uso y la aplicación previstos del producto de espuma y la rigidez y densidad de la espuma deseadas. En las formulaciones de espuma y los métodos para preparar espumas de poliuretano de la presente invención, el agente de expansión está presente en cantidades de desde 0,5 hasta 50 partes en peso por cien partes en peso de la formulación de polioli (pphp), desde 1 hasta 35 pphp, desde 1,5 hasta 20 pphp o desde 2 hasta 10 pphp. Si está presente agua en la formulación, para su uso como agente de expansión o de otro modo, el agua puede estar presente en cantidades de hasta 20 pphp. En otras palabras, el agua puede oscilar entre 0 y 20 pphp. En otro aspecto, el agua puede oscilar entre 0 y 15 pphp, entre 0 y 12 pphp, entre 0 y 8 pphp, o entre 0 y 4 pphp.

Aditivos misceláneos

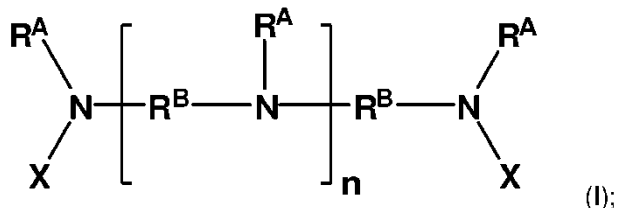
Dependiendo de los requisitos durante la fabricación de espuma o para la aplicación de uso final del producto de espuma, pueden emplearse diversos aditivos en las composiciones y las formulaciones de espuma de PUR para adaptar propiedades específicas. Estas incluyen, pero no se limitan a, reticulantes, estabilizadores celulares, retardadores de la llama, extendedores de cadena, resinas epoxi, resinas acrílicas, cargas, pigmentos, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Se entiende que otras mezclas o materiales que se conocen en la técnica pueden incluirse en las composiciones y formulaciones de espuma y están dentro del alcance de la presente invención.

Los reticulantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, dietanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina, tripropanolamina, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Tales reticulantes también pueden funcionar como catalizadores de uretano debido a la presencia de un grupo amina en su estructura química. Los reticulantes pueden estar presentes en la formulación de espuma en cantidades de desde 0,05 hasta 10 pphp, de 0,1 a 8 pphp, de 0,2 a 6 pphp, de 0,3 a 4 pphp, de 0,4 a 3 pphp o de 0,5 a 2 pphp. Los estabilizadores celulares incluyen tensioactivos tales como organopolisiloxanos. Los tensioactivos de silicio pueden estar presentes en la formulación de espuma en cantidades de desde 0,5 hasta 10 pphp, de 0,6 a 9 pphp, de 0,7 a 8 pphp, de 0,8 a 7 pphp, de 0,9 a 6 pphp, de 1 a 5 pphp o de 1,1 a 4 pphp. Los retardadores de la llama útiles incluyen compuestos de organofósforo halogenados y compuestos no halogenados. Un ejemplo no limitativo de un retardador de la llama halogenado es tricloropropilfosfato (TCPP). Por ejemplo, éster de trietilfosfato (TEP) y DMMP son retardadores de la llama no halogenados. Dependiendo de la aplicación de uso final de la espuma, los retardadores de la llama pueden estar presentes en la formulación de espuma en cantidades de desde 0 hasta 50 pphp, desde 0 hasta 40 pphp, desde 0 hasta 30 pphp o desde 0 hasta 20 pphp. En otro aspecto, el retardador de la llama está presente desde 0 hasta 15 pphp, de 0 a 10 pphp, de 0 a 7 pphp o de 0 a 5 pphp. Los extendedores de cadena, tales como dioles (por ejemplo, etilenglicol, butanodiol), también pueden emplearse en la presente invención.

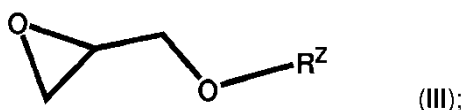
Poliuretano y formulaciones de espuma de poliuretano y procesos

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende un producto de contacto de:

- 5 (i) al menos un poliisocianato; y
- (ii) una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérica, comprendiendo la composición de polioliol polimérica un producto de reacción de:
- 10 (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



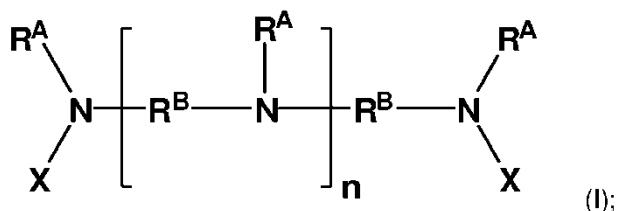
- 15 en la que:
- cada R^{A} es metilo;
- cada R^{B} es independientemente un alcanodiilo lineal C_4 o un alcanodiilo lineal C_5 o un alcanodiilo lineal C_6 ;
- 20 cada X es un átomo de hidrógeno;
- n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y
- 25 la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de desde 250 hasta 1500; y
- (b) al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:
- 30



- en la que:
- 35 R^{Z} es hidrógeno, fenilo, un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado $\text{C}_1\text{-C}_6$ o un alquilo lineal o ramificado $\text{C}_1\text{-C}_{18}$.

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende un producto de contacto de:

- 40 (i) al menos un poliisocianato; y
- (ii) una formulación de polioliol que comprende una composición de polioliol polimérica, comprendiendo la composición de polioliol polimérica un producto de reacción de:
- 45 (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



- 50 en la que:

cada R^A es metilo;

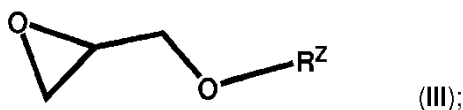
cada R^B es independientemente un alcanodiilo lineal o ramificado C_3-C_6 ;

cada X es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de desde 250 hasta 1500; y

(b) al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



en la que:

R^Z es hidrógeno o un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado C_1-C_6 .

En este aspecto, la composición puede comprender además al menos un catalizador de uretano, siendo el al menos un catalizador de uretano al menos un catalizador de uretano de gelificación o al menos un catalizador de uretano de expansión, o una combinación de los mismos. Esta composición también puede comprender además al menos un aditivo, siendo el al menos un aditivo al menos un reticulante, al menos un estabilizador celular, al menos un retardador de la llama, al menos un extendedor de cadena, al menos una resina epoxi, al menos una resina acrílica, al menos una carga o al menos un pigmento, o cualquier combinación de los mismos. Además pueden emplearse polioles adicionales. Además de la composición de poliol polimérica, la formulación de poliol puede comprender además al menos un segundo poliol, siendo el al menos un segundo poliol al menos un poliéter-poliol, al menos un poliéster-poliol o al menos un poliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos. El al menos un poliisocianato puede comprender diisocianato de difenilmetano o diisocianato de tolueno, o una combinación de los mismos, en este aspecto de la invención.

Según otro aspecto de la presente invención se proporciona un método de preparación de un poliuretano. Un método de este tipo puede comprender poner en contacto al menos un poliisocianato con una formulación de poliol que comprende una composición de poliol polimérica, en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de una composición de catalizador en condiciones suficientes para producir el poliuretano. Las condiciones suficientes para producir el poliuretano las conocerá fácilmente un experto habitual en la técnica. La composición de poliol polimérica en la formulación de poliol comprende un producto de reacción de una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen fórmula (I) y al menos un compuesto de glicidil éter que tiene fórmula (III). Adicionalmente, la formulación de poliol puede comprender además al menos un segundo poliol, siendo el al menos un segundo poliol al menos un poliéter-poliol, al menos un poliéster-poliol o al menos un poliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos.

Los catalizadores útiles en la presente invención pueden catalizar la reacción entre una funcionalidad isocianato y un compuesto que contiene hidrógeno activo (por ejemplo, un alcohol, un poliol, una amina, agua) y especialmente la reacción de uretano (gelificación) de grupos hidroxilo de poliol con isocianato para preparar poliuretanos y la reacción de expansión de agua con isocianato para liberar dióxido de carbono para preparar espuma de poliuretano. Las composiciones de catalizador pueden comprender al menos un catalizador de uretano de gelificación o al menos un catalizador de uretano de expansión, o combinaciones de los mismos. Tales composiciones están presentes en las formulaciones de gel o espuma de PUR en una cantidad catalíticamente efectiva. En el PUR y las formulaciones de espuma de PUR y los métodos para su preparación dados a conocer en el presente documento, la composición de catalizador a menudo está presente en cantidades de desde 0,01 hasta 20 partes en peso por cien partes en peso de la formulación de poliol (pphp). En otro aspecto, la composición de catalizador está presente en cantidades que oscilan entre 0,05 y 15 pphp, entre 0,1 y 10 pphp, entre 0,15 y 5 pphp, entre 0,2 y 4 pphp, o entre 0,25 y 2 pphp.

En un aspecto adicional, una espuma de poliuretano puede producirse poniendo en contacto al menos un poliisocianato y una formulación de poliol que comprende una composición de poliol polimérica, en presencia de al menos un agente de expansión y una cantidad catalíticamente efectiva de una composición de catalizador en condiciones suficientes para producir la espuma de poliuretano. Las condiciones suficientes para producir la espuma de poliuretano las conocerá fácilmente un experto habitual en la técnica. Por ejemplo, la activación del agente de expansión puede producirse a una temperatura de reacción específica, o el agente de expansión puede reaccionar con isocianato, por ejemplo, si el agente de expansión comprende agua.

Adicionalmente, la puesta en contacto del al menos un poliisocianato y la formulación de polioli que comprende una composición de polioli polimérica, en presencia de al menos un agente de expansión y una cantidad catalíticamente efectiva de una composición de catalizador, puede producirse en presencia de al menos un aditivo seleccionado de al menos un reticulante, al menos un estabilizador celular, al menos un retardador de la llama, al menos un extendedor de cadena, al menos una resina epoxi, al menos una resina acrílica, al menos una carga y al menos un pigmento, o cualquier combinación de los mismos.

Según métodos de preparación de espuma de poliuretano de la presente invención, pueden producirse espumas de PUR que tienen una densidad adaptada. Por ejemplo, pueden producirse espumas de PUR que tienen una densidad de desde 20 kg/m³ hasta 250 kg/m³, desde 24 kg/m³ hasta 60 kg/m³ o desde 35 kg/m³ hasta 50 kg/m³. Pueden producirse artículos de fabricación que comprenden espuma de PUR preparada según cualquiera de los métodos dados a conocer en el presente documento.

Opcionalmente, en aún otro aspecto, el método de la presente invención puede producir espumas de PUR sin o sustancialmente sin olor de amina no deseable. En este aspecto, el método para preparar espuma de PUR tiene estabilidad térmica hasta 80°C, hasta 100°C, hasta 120°C o hasta 150°C. Todavía en un aspecto adicional, el método de la presente invención produce espuma de PUR que está sustancialmente libre de aminas volátiles y/u olores de amina.

Según un aspecto del método de la presente invención, los componentes de la formulación de espuma de PUR se ponen en contacto sustancialmente de manera contemporánea. Por ejemplo, al menos un poliisocianato, una formulación de polioli que comprende una composición de polioli polimérica, al menos un agente de expansión y una cantidad catalíticamente efectiva de una composición de catalizador se ponen en contacto entre sí. Dado el número de componentes implicados en formulaciones de poliuretano, hay muchos órdenes diferentes de combinar los componentes, y un experto en la técnica se dará cuenta de que variar el orden de adición de los componentes se encuentra dentro del alcance de la presente invención. Además, para cada uno de los diferentes órdenes de combinación de los componentes mencionados anteriormente de la formulación de espuma, la formulación de polioli de la presente invención puede comprender además al menos un segundo polioli, siendo el al menos un segundo polioli al menos un poliéter-polioli, al menos un poliéster-polioli o al menos un polioli polimérico, o cualquier combinación de los mismos. Además, el método de producción de espumas de PUR puede comprender además la presencia de al menos un aditivo seleccionado de al menos un reticulante, al menos un estabilizador celular, al menos un retardador de la llama, al menos un extendedor de cadena, al menos una resina epoxi, al menos una resina acrílica, al menos una carga y al menos un pigmento, o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto de la presente invención, todos los componentes, incluyendo componentes opcionales, se ponen en contacto sustancialmente de manera contemporánea.

En otro aspecto de la presente invención, una premezcla de componentes distintos del al menos un poliisocianato se ponen en contacto en primer lugar, seguido de la adición del al menos un poliisocianato. Por ejemplo, una formulación de polioli que comprende una composición de polioli polimérica, al menos un agente de expansión y una composición de catalizador se ponen en contacto inicialmente para formar una premezcla. La premezcla se pone entonces en contacto con el al menos un poliisocianato para producir espumas de PUR según un método de la presente invención. En un aspecto adicional de la presente invención puede emplearse el mismo método, comprendiendo además la formulación de polioli en la premezcla al menos un segundo polioli. Igualmente, la premezcla puede comprender además al menos un aditivo seleccionado de al menos un reticulante, al menos un estabilizador celular, al menos un retardador de la llama, al menos un extendedor de cadena, al menos una resina epoxi, al menos una resina acrílica, al menos una carga y al menos un pigmento, o cualquier combinación de los mismos.

Aún otro aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar una espuma de poliuretano. Este método comprende (pphp es partes en peso por cien partes en peso de la formulación de polioli):

(a) formar una premezcla que comprende:

(i) una formulación de polioli que comprende una composición de polioli polimérica;

(ii) de 0,5 a 50 pphp de agente de expansión;

(iii) de cero a 20 pphp de agua;

(iv) de 0,05 a 10 pphp de reticulante;

(v) de 0,5 a 10 pphp de tensioactivo de silicio;

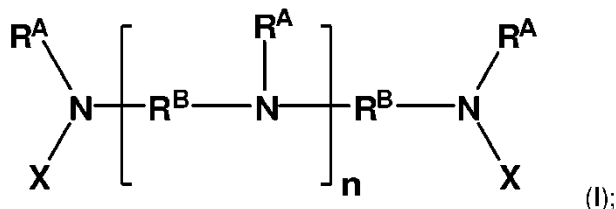
(vi) de cero a 50 pphp de retardador de la llama;

(vii) de cero a 20 pphp de un catalizador de gelificación o un catalizador de expansión, o una combinación de los mismos; y

(b) poner en contacto la premezcla con al menos un poliisocianato a un índice de isocianato de desde 40 hasta 800.

5 En este aspecto, la composición de polioli polimérica comprende un producto de reacción de:

(a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



10 en la que:

cada R^{A} es metilo;

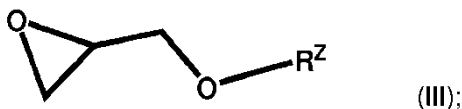
15 cada R^{B} es independientemente un alcanodiilo lineal C_4 o un alcanodiilo lineal C_5 o un alcanodiilo lineal C_6 ;

cada X es un átomo de hidrógeno;

20 n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de desde 250 hasta 1500; y

(b) al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:

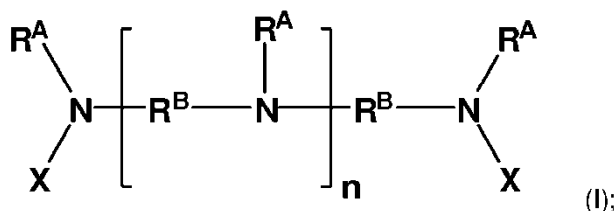


en la que:

30 R^{Z} es hidrógeno, fenilo, un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado $\text{C}_1\text{-C}_6$ o un alquilo lineal o ramificado $\text{C}_1\text{-C}_{18}$.

En este aspecto, la composición de polioli polimérica comprende un producto de reacción de:

35 (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



40 en la que:

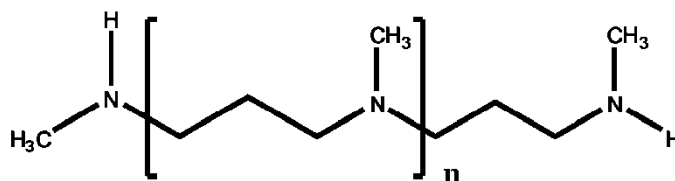
cada R^{A} es metilo;

cada es independientemente un alcanodiilo lineal o ramificado $\text{C}_3\text{-C}_6$;

45 cada X es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

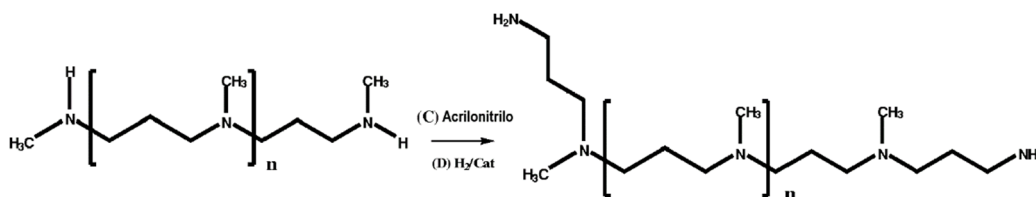
50 la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de desde 250 hasta 1500; y



El compuesto de poli-(N-metilazetidina) terminada con metilamina del ejemplo 1 se analizó usando GC y tenía la siguiente distribución polimérica por tanto por ciento de área, representando "otros" los subproductos de reacción que no se separaron o identificaron usando GC, ni se usaron en la determinación del Mn:

n=0	14%
n=1	26%
n=2	21%
n=3	15%
n=4	7%
n=5	4%
Otros	13%

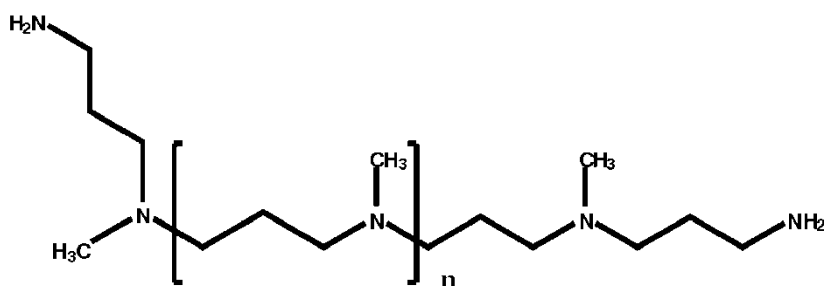
Las etapas C y D en la síntesis se ilustran mediante el siguiente esquema de reacción que usa el polímero de diamina secundaria producido anteriormente como material de partida. La etapa C hace reaccionar el polímero de diamina secundaria con un segundo nitrilo α,β -insaturado (acrilonitrilo) para formar compuestos bis-cianoetilados. La etapa D es una reacción de hidrogenación del producto bis-cianoetilado para formar una composición de amina polimérica.



En la etapa C, se pusieron 300 g del polímero de diamina secundaria producido en la etapa B y 7,5 g de agua en un reactor a presión por lotes de acero inoxidable de 1 litro equipado con un agitador. El reactor se selló y posteriormente se purgó con nitrógeno para eliminar cualquier aire del reactor. Mientras se agitaban los contenidos del reactor, se añadieron 68 g de acrilonitrilo al reactor a lo largo de un periodo de 4 horas. Durante la adición del acrilonitrilo, se mantuvo la temperatura del reactor en un intervalo de 55-60°C. Este intervalo de temperatura se mantuvo entonces durante 1,5 horas tras completarse la adición de acrilonitrilo. Se enfrió el reactor y se retiró el producto bis-cianoetilado.

La etapa D es la reacción de hidrogenación a la que se hizo referencia anteriormente. Se pusieron 125 g de isopropanol y 5 g de un catalizador de cobalto Raney en un reactor a presión por lotes de acero inoxidable de 1 litro equipado con un agitador y un tanque de lastre de hidrógeno de 1 litro. El catalizador de cobalto Raney está disponible comercialmente de Grace como calidad promocionada que contiene el 0,5-5% de cromo (promocionado), el 78-96% de cobalto y el 0,5-5% de níquel. El reactor se selló y posteriormente se purgó con nitrógeno e hidrógeno para eliminar el aire del reactor. El reactor se presurizó entonces con hidrógeno hasta 5,5 MPa (800 psi) y se calentó hasta 120°C. A lo largo de un periodo de 4 horas, se añadieron 330 g del producto bis-cianoetilado de la etapa C al reactor agitado. Se mantuvieron condiciones de reactor sustancialmente constantes durante aproximadamente 2 horas más tras completarse la adición del producto bis-cianoetilado, momento en el que la tasa de captación de hidrógeno del tanque de lastre cayó por debajo de 0,0034 MPa/min (0,5 psi/min). Se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente y se despresurizó, y se filtró el producto de reacción para eliminar el catalizador. Entonces se eliminó el disolvente mediante evaporación rotatoria.

La composición de amina polimérica resultante comprendía compuestos de amina primaria que tienen la siguiente estructura:



Con la distribución de “n” mostrada anteriormente, la composición de amina polimérica del ejemplo 1 tenía un Mn de aproximadamente 350. El AHEW era de aproximadamente 90.

Ejemplo 2 (no forma parte de la invención reivindicada)

Síntesis de un polioxipropileno-polioxietileno-poliol usando un catalizador de alcóxido y la composición de amina polimérica del ejemplo 1

Se calentaron aproximadamente 350 g (1 mol) de la composición de amina polimérica del ejemplo 1 hasta aproximadamente 110°C bajo una atmósfera de nitrógeno en un reactor con autoclave agitado. A lo largo de un periodo de 1 hora, se añadieron 232 g (4 moles) de óxido de propileno al reactor. Tras haber reaccionado los grupos amina primaria en la composición de amina polimérica, se añadió el 0,28% (basado en el peso de lote total) de una disolución de hidróxido de potasio acuosa al 45 por ciento en peso al reactor, y se formó el alcóxido resultante a vacío (a una presión de aproximadamente 1 mbar) a 110°C durante aproximadamente 2 horas.

Entonces se añadieron aproximadamente 696 g (12 moles) de óxido de propileno al reactor a 145°C a lo largo del transcurso de 3 horas a temperatura sustancialmente constante. Tras la adición completa del óxido de propileno, se permitió que la reacción continuase durante otra hora, es decir, el tiempo suficiente para que se completase la reacción. Entonces, se desgasificó la mezcla de reacción durante 15 minutos a 105°C a una presión de 1 mbar para eliminar cualquier óxido de propileno restante. A continuación, se llenó el reactor con autoclave agitado con nitrógeno hasta una presión de 2,5 bar y se añadieron 352 g (8 moles) de óxido de etileno al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas, mientras se mantenía la temperatura del reactor a 145°C. Tras la adición completa del óxido de etileno, se permitió que la reacción continuase durante otra hora, es decir, el tiempo suficiente para que se completase la reacción. Entonces, se desgasificó la mezcla de reacción durante 15 minutos a 145°C a una presión de 1 mbar con el fin de eliminar cualquier óxido de etileno restante.

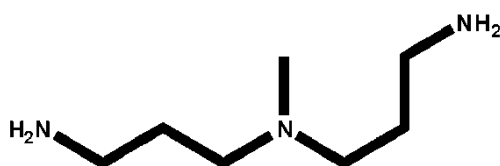
El producto de reacción se trató con Magnesol de calidad para cartucho (silicato de magnesio) a una tasa de uso de siete veces la carga de la base en combinación con agua a dos veces la carga de base. Tras esta eliminación de base, se retiraron los sólidos mediante filtración a presión. El agua restante se eliminó mediante destilación a vacío a 100°C y 1 mbar de presión a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas.

El producto de reacción resultante era una composición de polioxipropileno-polioxietileno-poliol polimérica. Esta composición tenía un Mw de 2320; un valor de amina de 218 mg de KOH/g (valor de amina teórico, TAV = 219); una relación de PO:EO, según TAV, de 16:8; un color de 7 en la escala de Gardner; y un 0,9% de agua residual (menos del 1% de agua residual). En las tablas que siguen, esta composición de polioli polimérica del ejemplo inventivo 2 se denomina EJ-2.

Ejemplo comparativo 3 (no forma parte de la invención reivindicada)

Síntesis de un polioxipropileno-polioxietileno-poliol usando un catalizador de alcóxido y N,N-bis-(aminopropil)-N-metilamina

Se calentaron aproximadamente 145 g (1 mol) de N,N-bis-(aminopropil)-N-metilamina hasta aproximadamente 110°C bajo una atmósfera de nitrógeno en un reactor con autoclave agitado. La N,N-bis-(aminopropil)-N-metilamina tiene la siguiente estructura química:



A lo largo de un periodo de 1 hora, se añadieron 232 g (4 moles) de óxido de propileno al reactor. Tras haber reaccionado los grupos amina primaria en la N,N-bis-(aminopropil)-N-metilamina, se añadió un 0,28% (basado en el peso de lote total) de una disolución de hidróxido de potasio acuosa al 45 por ciento en peso al reactor, y se formó se formó el alcóxido resultante a vacío (a una presión de aproximadamente 1 mbar) a 110°C durante aproximadamente 2 horas.

Entonces se añadieron aproximadamente 696 g (12 moles) de óxido de propileno al reactor a 110°C a lo largo del transcurso de 3 horas a temperatura sustancialmente constante. Tras la adición completa del óxido de propileno, se permitió que la reacción continuase durante otra hora, es decir, el tiempo suficiente para que se completase la reacción. Entonces, se desgasificó la mezcla de reacción durante 15 minutos a 110°C a una presión de 1 mbar para eliminar cualquier óxido de propileno restante. A continuación, se llenó el reactor con autoclave agitado con nitrógeno hasta una presión de 2,5 bar y se añadieron 352 g (8 moles) de óxido de etileno al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas, mientras se mantenía la temperatura del reactor a 145°C. Tras la adición completa del óxido de etileno, se permitió que la reacción continuase durante otra hora, es decir, el tiempo suficiente para que se completase la reacción. Entonces, se desgasificó la mezcla de reacción durante 15 minutos a 145°C a una presión de 1 mbar con el fin de eliminar cualquier óxido de etileno restante.

El producto de reacción se trató con Magnesol de calidad para cartucho (silicato de magnesio) a una tasa de uso de siete veces la carga de la base en combinación con agua a dos veces la carga de base. Tras esta eliminación de base, se retiraron los sólidos mediante filtración a presión. El agua restante se eliminó mediante destilación a vacío a 100°C y 1 mbar de presión a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas.

El producto de reacción resultante era una composición de polioli. Esta composición tenía un Mw de 2100; un valor de amina de 112 mg de KOH/g (TAV = 118); una relación de PO:EO, según TAV, de 16:9,7; un color de 4 en la escala de Gardner; y un 0,15% de agua residual (menos del 1% de agua residual). En las tablas que siguen, esta composición de polioli del ejemplo comparativo 3 se denomina EJ-3.

Ejemplo constructivo 4 (no forma parte de la invención reivindicada)

Síntesis constructiva de un polioxipropileno-polioli usando un catalizador de alcóxido

El ejemplo constructivo 4 emplea sustancialmente los procedimientos detallados en el ejemplo 2, con la excepción de que se omite la etapa de añadir óxido de etileno. La composición de polioli polimérica es un polioxipropileno-polioli.

El peso molecular, el valor de amina, la relación de PO:EO, el color Gardner y el contenido de agua residual para la composición de polioli polimérica resultante pueden determinarse entonces mediante las técnicas empleadas en el ejemplo 2. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 2, se espera que la composición de polioli polimérica tendrá un Mw de 1300 y contendrá menos del 1 por ciento en peso de agua residual.

Ejemplo constructivo 5 (no forma parte de la invención reivindicada)

Síntesis constructiva de un polioxietileno-polioli usando un catalizador de alcóxido

El ejemplo constructivo 5 emplea sustancialmente los procedimientos detallados en el ejemplo 2, con la excepción de que se omite la etapa de añadir óxido de propileno tras la introducción de hidróxido de potasio. El reactor se desgasifica antes de la introducción del óxido de etileno. La composición de polioli polimérica es un polioxietileno-polioli.

El peso molecular, el valor de amina, la relación de PO:EO, el color Gardner y el contenido de agua residual para la composición de polioli polimérica resultante pueden determinarse entonces mediante las técnicas empleadas en el ejemplo 2. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 2, se espera que la composición de polioli polimérica tendrá un Mw de 950 y contendrá menos del 1 por ciento en peso de agua residual.

Ejemplo constructivo 6 (no forma parte de la invención reivindicada)

Síntesis constructiva de un polioli usando una resina epoxi

Se cargan aproximadamente 100 g (0,28 moles) de la composición de amina polimérica del ejemplo 1 y 243 g (0,75 moles de grupos epóxido) de D.E.R. 732 de calidad para epoxi de Dow en un recipiente de reacción a 60°C. D.E.R. 732 está disponible comercialmente de the Dow Chemical Company y tiene un peso equivalente de epóxido de 305-355 y una viscosidad a 25°C de 55-100 cps. Esta reacción avanza durante 3 horas a una temperatura aproximadamente constante. A lo largo del transcurso de 4 horas, se añaden aproximadamente 230 g (0,7 moles de grupos epóxido) de D.E.R. 732 gota a gota a la mezcla de reacción, y se mantiene la temperatura del reactor en un intervalo de 60°C a 80°C. La temperatura del reactor se mantiene entonces a 60°C durante 10 horas.

El producto resultante es una composición de polioli polimérica. Se espera que esta composición tendrá un valor de amina de 38 mg de KOH/g muestra. El peso molecular, la relación de PO:EO, el color Gardner y el contenido de agua

residual para la composición de poliol polimérica resultante pueden determinarse entonces mediante las técnicas empleadas en el ejemplo 2.

Ejemplo constructivo 7 (no forma parte de la invención reivindicada)

Síntesis constructiva de un polioxipropileno-poliol usando un catalizador de cianuro de metal doble

Se calientan aproximadamente 150 g de la composición de amina polimérica del ejemplo 1 hasta aproximadamente 105°C bajo una atmósfera de nitrógeno en un reactor con autoclave agitado y se hacen reaccionar con 14 g de óxido de propileno. Tras haber reaccionado los grupos amina primaria en la composición de amina polimérica, se añade 1 g de catalizador de hexacianocobaltato de cinc al reactor. Entonces se agita la mezcla de reacción y se calienta hasta 105°C, seguido de separación a vacío para eliminar el agua residual. Entonces se añaden 25 g de óxido de propileno al reactor a una presión de 30 pulgadas de Hg. La presión del reactor se monitoriza hasta que se produce una caída de presión acelerada, lo que indica que el catalizador está activado. Una vez que se produce esto, se añaden aproximadamente 1350 g de óxido de propileno lentamente a lo largo de un periodo de tres horas, mientras se mantiene la presión de reacción a menos de 40 psig. Tras completarse la adición de óxido de propileno, la mezcla de reacción se mantiene a 105°C hasta que se alcanza una presión constante.

Las especies volátiles se eliminan a vacío, seguido de filtración a 100°C a través de un cartucho de filtro (normalmente, de 0,45 a 1,2 micras) para eliminar el catalizador gastado. El peso molecular, el valor de amina, la relación de PO:EO, el color Gardner y el contenido de agua residual para la composición de poliol polimérica resultante pueden determinarse entonces mediante las técnicas empleadas en el ejemplo 2.

Ejemplos 8-12 (el ej. 8 no forma parte de la invención reivindicada)

Producción de espuma de poliuretano flexible usando las composiciones de poliol autocatalítico de los ejemplos 2 y 3

Las formulaciones para los ejemplos comparativos 8-11 y el ejemplo inventivo 12 se listan en la tabla 1. El poliol autocatalítico utilizado en los ejemplos 9-11 fue EJ-3. La composición de poliol polimérico autocatalítico utilizada en el ejemplo 12 fue EJ-2. Por tanto, los ejemplos 9-12 no emplearon un catalizador de gelificación. El ejemplo comparativo 8 era una muestra control, dado que no contenía un poliol autocatalítico.

Tabla 1. Formulaciones de espuma moldeada flexible de los ejemplos 8-12 en pphp.

Componente	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
Poliol	55	55	55	45	55
Poliol polimérico	45	43	41	39	43
Poliol autocatalítico	0	2 EJ-3	4 EJ-3	6 EJ-3	2 EJ-2
Agua	3	3	3	3	3
Tensioactivo	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Catalizador de gelificación	0,7	0	0	0	0
Catalizador de expansión	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
Reticulante	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Índice de isocianato	100	100	100	100	100
Tiempo de gel hilado	62	97	78	69	60

Notas sobre la tabla 1:

- El poliol era SPECFLEX® NC 630, Mw de 5500, disponible comercialmente de the Dow Chemical Company.
- El poliol polimérico era un poliéter-poliol injertado que contiene estireno y acrilonitrilo copolimerizados, SPECFLEX® NC 700, Mw de 4800, disponible comercialmente de the Dow Chemical Company.
- El tensioactivo de silicona era DABCO® DC6070, disponible comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc.
- El catalizador de gelificación era DABCO® NE1070, disponible comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc.
- El catalizador de expansión era DABCO® NE300, disponible comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc.
- El reticulante era dietanolamina.
- EX 8 no forma parte de la invención reivindicada

Se preparó espuma flexible combinando un peso total de 300 g de los componentes en la tabla 1 distintos del isocianato en un vaso de papel de 32 oz (951 ml). Esta formulación de premezcla se mezcló entonces durante 10 segundos a 6.000 rpm usando un agitador superior equipado con una pala de agitación de 2 pulgadas (5,1 cm) de diámetro. Entonces se añadió diisocianato de tolueno suficiente para conseguir el índice de isocianato deseado de 100, y la formulación se mezcló bien durante otros 6 segundos a 6.000 rpm usando el mismo agitador. El rendimiento de espumación se evaluó midiendo el tiempo de gel hilado (en segundos) de las espumas de elevación libre de los ejemplos comparativos 8-11 y el ejemplo inventivo 12. El tiempo de gel hilado se midió manualmente con un palo de madera (por ejemplo, sujetalengua o palito de helado) y un cronómetro.

Tal como se muestra mediante el ejemplo comparativo 11 en la tabla 1, se requerían más de 6 pphp del polioli autocatalítico EJ-3, que contenía solo un grupo amina terciaria, para reemplazar el catalizador de gelificación en el ejemplo comparativo 8 y proporcionar tiempos de gel hilado similares. Por el contrario, el tiempo de gel hilado para el ejemplo inventivo 12 fue de 60 segundos, menos que el del ejemplo comparativo 8, y solo se emplearon 2 pphp de la composición de polioli polimérico autocatalítico. Estos resultados indican que EJ-2, que contenía múltiples grupos amina terciaria, era significativamente más efectivo que EJ-3, que contenía solo un grupo amina terciaria, en el reemplazo del catalizador de gelificación en una formulación de espuma flexible.

Ejemplos 13-15

Producción de espuma de poliuretano en bloques flexible usando las composiciones de polioli autocatalítico de los ejemplos 2 y 3

Las formulaciones para los ejemplos comparativos 13-14 y el ejemplo inventivo 15 se listan en la tabla 2. El polioli autocatalítico utilizado en el ejemplo 14 fue EJ-3. La composición de polioli polimérico autocatalítico utilizada en el ejemplo 15 fue EJ-2. Por tanto, los ejemplos 14-15 emplearon un nivel reducido de catalizador de gelificación. El ejemplo comparativo 13 era una muestra control, dado que no contenía un polioli autocatalítico.

Tabla 2. Formulaciones de espuma en bloques flexibles de los ejemplos 13-15 en pphp.

Componente	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Polioli	100	100	100
Polioli autocatalítico	0	0,27 EJ-3	0,18 EJ-2
Agua	5,4	5,4	5,4
Tensioactivo	1,75	1,75	1,75
DABCO® 33LV	0,036	0	0
DABCO® T9	0,16	0,16	0,16
Catalizador de expansión	0,17	0,17	0,17
Cloruro de metileno	10	10	10
Índice de isocianato	100	100	100
Notas sobre la tabla 2: - El polioli era un poliéter-polioli, VORANOL V235-056, disponible comercialmente de the Dow Chemical Company. - El tensioactivo de silicona era DABCO® DC 5943, disponible comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc. - Los catalizadores de gelificación eran DABCO® 33LV (trietilendiamina al 33% en dipropilenglicol) y DABCO® T9 (octoato estañoso), ambos disponibles comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc. - El catalizador de expansión era DABCO® BL11 (disolución al 70% de bis(dimetilaminoetil) éter en dipropilenglicol), disponible comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc.			

La **FIG. 1** es un gráfico de la altura de espuma frente al tiempo para el ejemplo 13 y el ejemplo 15. Tal como se ilustra en la **FIG. 1**, la tasa de elevación de espuma cuando se usa la composición de polioli polimérico autocatalítico EJ-2, como en el ejemplo 15, era casi idéntica a la de una formulación de espuma estándar, como en el ejemplo 13. El ejemplo 13 usó un catalizador de gelificación de amina, mientras que el ejemplo 15 no contenía catalizador de gelificación de amina.

El ejemplo 14 proporcionó una tasa similar de perfil de elevación a la del ejemplo 15. Sin embargo, como se demuestra en la tabla 2, se requería un 50% más de polioli autocatalítico para el ejemplo 14 que para el ejemplo 15.

Ejemplos 16-21

Producción de espuma de poliuretano rígida usando las composiciones de polioli autocatalítico de los ejemplos 2 y 3

- 5 Las formulaciones para los ejemplos comparativos 16 y 21 y los ejemplos inventivos 17-20 se listan en la tabla 3. El polioli autocatalítico utilizado en el ejemplo 21 fue EJ-3. La composición de polioli polimérico autocatalítico utilizada en los ejemplos 17-20 fue EJ-2. Por tanto, los ejemplos 17-21 no empleaban un catalizador de gelificación. El ejemplo comparativo 16 es una muestra control, dado que no contenía un polioli autocatalítico.

10 **Tabla 3.** Formulaciones de espuma rígida de los ejemplos 16-21 en pphp.

Componente	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21
Polioli	100	95,5	91	80	85	85
Polioli autocatalítico	0	4,5 EJ-2	9 EJ-2	20 EJ-2	15 EJ-2	15 EJ-3
Catalizador de gelificación	1,6	0	0	0	0	0
Retardador de la llama	20	20	20	20	20	20
Agua	2	2	2	2	2	2
Tensioactivo	2	2	2	2	2	2
n-Pentano	11	11	11	11	11	11
Índice de isocianato	120	120	120	120	120	120
Tiempo de gel hilado	98	259	167	78	100	288
Notas sobre la tabla 3: - El polioli era un poliéter-polioli, PLURACOL® SG360, disponible comercialmente de BASF. - El tensioactivo de silicona era DABCO® DC 5598, disponible comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc. - El catalizador de gelificación era POLYCAT® 9, disponible comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc. - El retardador de la llama era TCPP.						

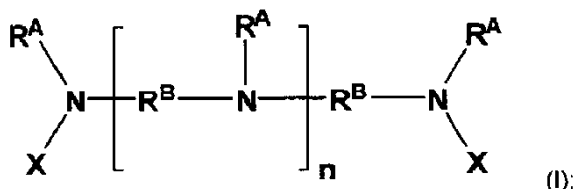
- 15 Como se muestra mediante el ejemplo 20 en la tabla 3, aproximadamente 15 pphp de la composición de polioli polimérico autocatalítico, EJ-2, eran capaces de reemplazar el catalizador de gelificación en una formulación de espuma (véase el ejemplo 16) y obtener el mismo tiempo de gel hilado de 100 segundos.

- 20 El ejemplo comparativo 21 utilizó 15 pphp de polioli autocatalítico EJ-3 y el tiempo de gel hilado fue de 288 segundos. Por el contrario, el ejemplo 20 utilizó 15 pphp de composición de polioli polimérico autocatalítico EJ-2 y el tiempo de gel hilado fue de 100 segundos. Por tanto, los múltiples grupos amina terciaria presentes en EJ-2 dieron como resultado una gelificación mucho más eficiente de polioli autocatalítico con respecto a la de EJ-3, que contenía solo una amina terciaria.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de poliol polimérica que comprende un producto de reacción de:

- 5 (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

10 cada R^A es metilo;

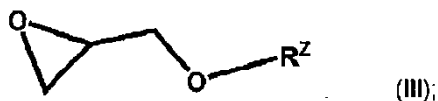
cada R^B es independientemente un alcanodiilo lineal C_4 o un alcanodiilo lineal C_5 o un alcanodiilo lineal C_6 ;

15 cada X es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de desde 250 hasta 1500; y

- 20 (b) al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



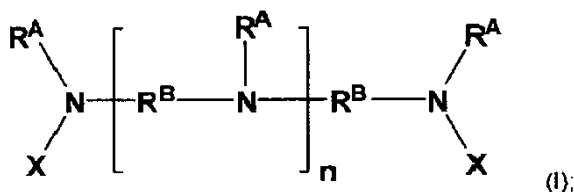
25 en la que:

R^Z es hidrógeno, fenilo, un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado C_1 - C_6 o un alquilo lineal o ramificado C_1 - C_{18} .

2.- La composición según la reivindicación 1, en la que R^Z es metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, fenilo o fenilo butil-sustituido.

3.- Una composición de poliol polimérica que comprende un producto de reacción de:

- 35 (a) una composición de amina polimérica que comprende compuestos de amina que tienen la fórmula:



en la que:

40 cada R^A es metilo;

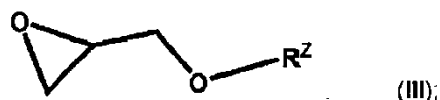
cada R^B es independientemente un alcanodiilo lineal o ramificado C_3 - C_6 ;

45 cada X es un átomo de hidrógeno;

n es un número entero en un intervalo de desde 0 hasta 10; y

la composición de amina polimérica tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de desde 250 hasta 1500; y

- 50 (b) al menos un compuesto de glicidil éter que tiene la fórmula:



en la que:

- 5 R^Z es hidrógeno o un fenilo alquil-sustituido lineal o ramificado C_1-C_6 .
- 4.- La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliol polimérica tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde 400 hasta 20.000.
- 10 5.- La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliol polimérica tiene un peso equivalente de hidroxilo (EW) de desde 100 hasta 10.000.
- 6.- La composición según las reivindicaciones 3 a 5, en la que R^B es un alcanodiilo lineal C_3 .
- 15 7.- Una formulación de poliol que comprende un producto de contacto de:
 - (i) la composición de poliol polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y
 - (ii) al menos un segundo poliol, siendo el al menos un segundo poliol al menos un poliéter-poliol, al menos un poliéster-poliol o al menos un poliol polimérico, o cualquier combinación de los mismos.
- 20 8.- Un método de preparación de un poliuretano que comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con la formulación de poliol según la reivindicación 7 en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de una composición de catalizador en condiciones suficientes para producir el poliuretano.
- 25 9.- El método según la reivindicación 8, en el que la puesta en contacto del al menos un poliisocianato y la formulación de poliol se produce en presencia de al menos un agente de expansión en condiciones suficientes para producir una espuma de poliuretano.
- 30 10.- Una composición que comprende un producto de contacto de:
 - (i) al menos un poliisocianato; y
 - (ii) una formulación de poliol que comprende la composición de poliol polimérica según cualquiera de las
- 35 reivindicaciones 1 a 6.
- 11.- La composición según la reivindicación 10, en la que el al menos un poliisocianato comprende diisocianato de difenilmetano o diisocianato de tolueno, o una combinación de los mismos.
- 40 12.- Un artículo de fabricación que comprende la espuma de poliuretano preparada mediante el método según la reivindicación 9.

FIG. 1

