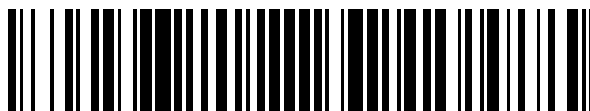


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 853 573**

51 Int. Cl.:

C08G 18/63 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2013 PCT/US2013/061255**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14055282**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2013 E 13779654 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2020 EP 2904027**

54 Título: **Macrómero y procedimiento para hacer polioles poliméricos**

30 Prioridad:

05.10.2012 US 201261710127 P

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

16.09.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BORELLA, RICCO, B.;
CLAUSSENS, SVEN;
MASY, JEAN-PAUL y
DE LOOS, STIJN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 853 573 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

Macrómero y procedimiento para hacer polioles poliméricos

Esta invención se refiere a métodos para hacer dispersiones de partículas de polímero en un poliol.

5 Los «polioles poliméricos» (a veces conocidos como «polioles copoliméricos») son materias primas muy utilizadas para la fabricación de espuma de poliuretano flexible y otros productos de poliuretano. Tienen una fase continua formada por uno o más compuestos que tienen múltiples grupos hidroxilo (es decir, un «poliol») en la que se dispersa otro polímero en forma de pequeñas partículas. Las partículas de polímero dispersadas ayudan a formar celdas abiertas y a aumentar la capacidad de carga de la espuma de poliuretano que se hace con el poliol polimérico.

10 La forma convencional de fabricar polioles poliméricos es polimerizando el polímero en fase dispersa directamente dentro de la fase continua de poliol (polimerización «*in situ*»). También es posible fabricar el poliol polimérico en un procedimiento de dispersión mecánica, en el que un polímero preformado se funde y luego se dispersa mecánicamente en la fase de poliol.

15 Los copolímeros de estireno-acrilonitrilo a menudo forman la fase dispersada de estos productos de poliol poliméricos. El uso generalizado de copolímeros de estireno-acrilonitrilo se debe a varios factores. Las partículas de copolímero de estireno-acrilonitrilo tienen propiedades mecánicas y térmicas adecuadas. El estireno y el acrilonitrilo se copolimerizan fácilmente en una polimerización por radicales libres a temperaturas y presiones moderadas y, por lo tanto, se polimerizan fácilmente en una fase de poliol líquida. Se entiende que el acrilonitrilo se injerta en el poliol durante el procedimiento de polimerización. Se cree que este injerto es importante para formar una dispersión estable. Aunque las partículas de homopolímero de estireno se pueden formar en una fase de poliol, los polioles poliméricos
20 resultantes tienden a tener poca estabilidad.

La estabilidad es una característica importante de los polioles poliméricos. La fase dispersada debe permanecer distribuida dentro de la fase de poliol durante períodos prolongados mientras se almacena, se transporta y se utiliza el poliol polimérico. Además, los productos de polioles poliméricos a menudo experimentan grandes cambios de temperatura durante el almacenamiento y el transporte y deben permanecer estables en todo el rango de temperatura.
25 Si la dispersión es inestable, parte o la totalidad de la fase polimérica dispersada puede sedimentar. Esto conduce al ensuciamiento del equipo de transporte, almacenamiento y procesamiento, a inconsistencias en el producto de poliol polimérico y a inconsistencias en los poliuretanos hechos a partir del poliol polimérico.

La estabilidad se mejora mediante la utilización de estabilizadores. El estabilizador contiene grupos solubles en poliol, típicamente cadenas de poliéter que pueden tener pesos moleculares de hasta varios miles. El estabilizador reside en
30 la superficie de las partículas de polímero dispersadas, donde se cree que los grupos solubles en poliol estabilizan las partículas mediante la interacción de estos grupos solubles en poliol con la fase continua de poliol. Un tipo común de estabilizador es un compuesto «macrómero», típicamente un poliéter poliol, en el que uno o más de los grupos hidroxilo están taponados con un grupo que contiene insaturación polimerizable. Este tipo de estabilizador se copolimeriza con estireno y acrilonitrilo y, al hacerlo, se introducen restos solubles en poliol sobre las partículas de copolímero. En algunos casos, el macrómero se homopolimeriza o copolimeriza parcialmente con una pequeña cantidad de otro u otros monómeros más para formar un estabilizador preformado. Ejemplos de macrómeros y estabilizadores preformados de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos USP 4,513,124; USP 4,588,830; USP 4,640,935; USP 4,745,153; USP 4,997,957; USP 5,081,180; USP 5,196,476; USP 5,854,386; USP 5,990,185; USP 6,013,731; USP 6,613,827; USP 7,160,975; USP 7,179,882; USP 7,759,427; USP 7,776,969; US 2004-0266958; US 2005-0085613; US 2007-0060690; US2009-0281206; EP 0 786 480; EP 1,675,885 y WO 2009/155427.
35

Un macrómero que se describe con frecuencia en algunas de las referencias anteriores es un poliéter hexol taponado hecho mediante la adición de óxido de propileno y óxido de etileno a sorbitol para formar un poliol y luego taponando uno o más de los grupos hidroxilo terminales. Aunque se dice que el macrómero por sí mismo es útil como estabilizador para la producción de poliol polimérico, típicamente se polimeriza para formar un estabilizador preformado, en lugar de utilizarse directamente. Ver, por ejemplo, los documentos USP 4,997,857; USP 7,160,975; USP 7,759,427; USP 7,776,969; US 2007-0060690 y US 2009-0289206. Cuando se utiliza directamente en un procedimiento de producción de polioles poliméricos de manera discontinua, se ha descubierto que este macrómero tiene varias deficiencias. La dureza de la espuma (o capacidad de carga) es a veces inadecuada, especialmente cuando la espuma tiene una densidad muy baja (menor que 20 kg/m³).
45

50 En el documento WO2012/017016 se describe un procedimiento para preparar polioles poliméricos que comprende mezclar un poliol base, uno o más monómeros etilénicamente insaturados, un iniciador de la polimerización, opcionalmente un macrómero y opcionalmente un agente de transferencia de cadena y polimerizar la mezcla.

Otro problema importante con la utilización de este macrómero es que el poliol polimérico experimenta un aumento de viscosidad cuando se le añade agua. En algunos casos, el problema es tan pronunciado que se forma una masa tixotrópica, autoportante, similar a la mayonesa. Se cree que el aumento de la viscosidad se debe a la agregación de las partículas de poliol dispersadas en presencia de agua. La aglomeración de las partículas conduce a una distribución no homogénea de las partículas por toda la mezcla de reacción de formación de espuma, lo que a su vez conduce a una expansión y un curado no uniformes. El resultado es que la espuma presenta serios defectos cosméticos y/o
55

estructurales, tales como densidad desigual en toda la estructura de la espuma, una superficie rugosa e irregular e incluso agrietamiento.

5 Existe un tercer problema cuando la espuma está coloreada, como suele ser el caso. La coloración se realiza añadiendo pigmentos a la formulación de espuma. Se ha encontrado que ciertos pigmentos que por lo demás son completamente satisfactorios se comportan mal, el polioliol polimérico se hace utilizando este macrómero. La coloración no se distribuye uniformemente por toda la estructura de la espuma, lo que conduce a un menor desarrollo del color (es decir, un color generalmente más claro) que a menudo incluye manchas más oscuras localizadas.

10 Los solicitantes han descubierto sorprendentemente que el rendimiento del polioliol copolimérico en la fabricación de espuma de poliuretano, especialmente espuma de poliuretano expandida con agua, depende en gran medida de la proporción de óxido de etileno en la porción de poliéter de la molécula de macrómero, así como de la manera en que se incorpora en la cadena del polímero. Cuando el óxido de etileno se incorpora en forma de bloques internos o terminales, el polioliol copolimérico resultante presenta una dureza inesperadamente baja, aumenta significativamente la viscosidad con la adición de agua y tiene poca estabilidad del pigmento. Inesperadamente, se observan mejoras muy significativas cuando el óxido de etileno se polimeriza aleatoriamente en proporciones específicas.

15 Por consiguiente, en un aspecto, esta invención es un procedimiento para hacer un polioliol polimérico, que comprende polimerizar uno o más monómeros etilénicamente insaturados de bajo peso molecular que tienen un peso molecular no mayor que 150 en una fase líquida continua de polioliol y en presencia de un estabilizador para formar una dispersión de partículas sólidas de polímero en la fase de polioliol líquida y continua, en donde el estabilizador incluye del 1,5 % al 15 %, basado en el peso del (de los) monómero(s) etilénicamente insaturado(s) de bajo peso molecular, de (i) un macrómero, siendo el macrómero un copolímero aleatorio de una mezcla del 84 % al 90 % en peso de óxido de propileno y del 10 % al 16 % de óxido de etileno, teniendo el macrómero un peso molecular promedio numérico de 8000 a 15 000, de 4 a 5 grupos hidroxilo por molécula y de 1 a 1,5 enlaces dobles o triples carbono-carbono polimerizables, (ii) un polímero preformado formado por polimerización de un enlace doble o triple carbono-carbono de dicho macrómero, o (iii) una mezcla de (i) y (ii), en donde los monómeros etilénicamente insaturados de peso molecular bajo incluyen estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 85/15 a 50/50, en donde el macrómero se prepara haciendo reaccionar un compuesto de isocianato que tiene un doble o triple enlace carbono-carbono polimerizable con un copolímero aleatorio de óxido de propileno y óxido de etileno.

La invención también es un polioliol polimérico hecho de acuerdo con el aspecto anterior.

La figura 1 es una micrografía de una espuma de poliuretano hecha de acuerdo con la invención.

30 La figura 2 es una micrografía de una espuma de poliuretano comparativa hecha utilizando un polioliol polimérico comparativo.

La figura 3 es una micrografía de una espuma de poliuretano pigmentada hecha utilizando un polioliol polimérico comparativo.

35 La figura 4 es una micrografía de una espuma de poliuretano comparativa pigmentada hecha de acuerdo con la invención.

40 En determinadas realizaciones, el estabilizador incluye un macrómero insaturado. El macrómero es un copolímero aleatorio que tiene del 84 % al 90 % en peso de óxido de propileno y del 10 % al 16 % de óxido de etileno. Para los propósitos de esta invención, un copolímero de óxido de propileno y óxido de etileno se considera «aleatorio» si el óxido de propileno y el óxido de etileno se proporcionan a la polimerización en las proporciones mencionadas anteriormente y se polimerizan simultáneamente.

El macrómero tiene un peso molecular de 8000 a 15 000 y más preferiblemente de 11 000 a 14 000. Los pesos moleculares de los macrómeros se pueden determinar usando métodos de cromatografía de permeación en gel.

El macrómero contiene de 4 a 5 grupos hidroxilo por molécula.

45 El macrómero está insaturado, lo que significa que el macrómero contiene al menos un doble o triple enlace carbono-carbono polimerizable. Por «polimerizable» se entiende que el doble o triple enlace se puede polimerizar con dobles o triples enlaces carbono-carbono de otras moléculas (incluidos los monómeros etilénicamente insaturados de bajo peso molecular descritos en la presente memoria) para formar un polímero. El grupo insaturado polimerizable es preferiblemente un doble enlace carbono-carbono. El macrómero tiene preferiblemente un promedio de 1 a 1,5 enlaces dobles o triples carbono-carbono polimerizables por molécula.

50 En realizaciones específicas, el macrómero es un copolímero aleatorio de una mezcla que tiene del 84 % al 90 % en peso de óxido de propileno y del 10 % al 16 % en peso de óxido de etileno, que tiene un peso molecular de 8000 a 15 000 y más preferiblemente de 11 000 a 14 000, que contiene de 4 a 6 grupos hidroxilo por molécula y de 1 a 1,5 grupos insaturados polimerizables por molécula. En otras realizaciones específicas, el macrómero es un copolímero aleatorio de una mezcla que tiene del 85 % al 90 % en peso de óxido de propileno y del 10 % al 15 % en peso de óxido de etileno, que tiene un peso molecular de 10 000 a 15 000, que contiene de 4 a 5 grupos hidroxilo por molécula

y de 1 a 1,5 grupos insaturados polimerizables por molécula.

El macrómero se prepara formando un copolímero aleatorio de óxido de propileno y óxido de etileno, que tiene aproximadamente de 3 a 8 grupos hidroxilo, y un peso molecular de aproximadamente 5950 a 24 950, y «taponando» uno o más de los grupos hidroxilo con un agente taponante que es un compuesto de isocianato que tiene insaturación polimerizable. El agente taponante y el copolímero aleatorio de partida se hacen reaccionar preferiblemente en una relación de aproximadamente 0,05 moles a aproximadamente 1,0 mol, preferiblemente de 0,25 a 0,9 moles, más preferiblemente de 0,4 a 0,8 moles, de agente taponante por mol de copolímero de partida. La utilización de un exceso estequiométrico del copolímero aleatorio de partida en la reacción taponante ayuda a minimizar la proporción de moléculas que quedan taponadas con dos o más de los grupos taponantes. La reacción de taponamiento se realiza preferiblemente en condiciones que promuevan una distribución uniforme del agente taponante, como, por ejemplo, añadiendo el agente taponante al copolímero aleatorio, agitando los agentes reaccionantes a medida que se mezclan, y similares. El resultado de esta reacción de taponamiento es una mezcla del macrómero y una porción sin reaccionar del copolímero aleatorio.

El agente taponante es un compuesto de isocianato que tiene un doble o triple enlace carbono-carbono polimerizable, en donde el grupo funcional isocianato puede reaccionar con un grupo hidroxilo del poliéter (o un ion alcóxido correspondiente) para formar un enlace covalente con el poliéter. El agente taponante puede ser, por ejemplo, un compuesto de isocianato etilénicamente insaturado tal como isocianato de 3-isopropenil- α , α -dimetilbencilo (TMI) o metacrilato de isocianatoetilo (IEM).

El isocianato de 3-isopropenil- α , α -dimetilbencilo (TMI) es un agente taponante muy preferido. En realizaciones especialmente preferidas, el macrómero es un copolímero aleatorio que contiene del 85 % al 90 % en peso de óxido de propileno y del 10 % al 15 % en peso de óxido de etileno que tiene un peso molecular de 10 000 a 15 000, taponado con isocianato de 3-isopropenil- α , α -dimetilbencilo. Este macrómero especialmente preferido se tapona preferiblemente con 0,4 a 0,8 grupos isocianato de 3-isopropenil- α , α -dimetilbencilo por molécula y tiene, después del taponado, de 4 a 5 grupos hidroxilo por molécula.

En el procedimiento de esta invención, uno o más monómeros etilénicamente insaturados de bajo peso molecular que tienen un peso molecular no mayor que 150 se polimerizan en una fase de poliol líquida y continua y en presencia de un estabilizador como se describe en la presente memoria. Está presente del 1,5 % al 15 % en peso del estabilizador de la invención, basado en el peso de los monómeros de bajo peso molecular. Una cantidad preferida es del 2 % al 10 % en peso y una cantidad aún más preferida es del 2 % al 8 % en peso, basado en el peso de los monómeros de bajo peso molecular.

En algunas realizaciones, el estabilizador incluye un polímero preformado de dicho macrómero. Dicho polímero preformado puede formarse homopolimerizando el macrómero o copolimerizando el macrómero con otro u otros monómeros más etilénicamente insaturados que tienen un peso molecular de hasta 150. El polímero preformado puede tener un peso molecular promedio numérico de 30 000 a 500 000 y un promedio de 1 a 20 cadenas de poliéter colgantes por molécula. Puede ser un copolímero de bloques o aleatorio del macrómero y uno u otros monómeros etilénicamente insaturados que tienen un peso molecular de hasta 150.

Un comonomero útil para hacer el polímero preformado del macrómero es el estireno, aunque son adecuados otros monómeros aromáticos de vinilo tales como ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, acrilonitrilo y similares. La cantidad de monómero de bajo peso molecular puede ser entre, por ejemplo, 0,1 y 10 partes en peso por parte en peso de macrómero, y más preferiblemente entre 1 y 5 partes en peso por parte en peso de macrómero.

La polimerización o copolimerización del poliéter macrómero insaturado se puede realizar en una polimerización por radicales libres, incluso en una «polimerización por radicales controlada», por lo que se entiende un procedimiento de polimerización viva por radicales libres caracterizado por que se establece un equilibrio dinámico entre los radicales que se propagan y las especie inactivas, permitiendo que los radicales queden atrapados reversiblemente. Se conocen varios tipos de polimerizaciones por radicales controladas incluida, por ejemplo, la polimerización por radicales mediada por cobalto (CMRP), la polimerización mediada por radicales libres estable (SFRMP) (incluida, por ejemplo, una polimerización mediada por nitróxido (NMP)), la polimerización por radicales por transferencia de átomo (ATRP) y la transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) (todas por sus siglas en inglés). Los procedimientos preferidos son los procedimientos de polimerización RAFT y polimerización mediada por nitróxido.

La polimerización del macrómero se puede realizar a granel, pero en su lugar se puede realizar como una mezcla o dispersión en un vehículo. El vehículo puede constituir hasta aproximadamente un 80 %, preferiblemente de aproximadamente un 20 % a un 80 % y más preferiblemente de aproximadamente un 50 % a un 80 %, del peso combinado del vehículo, macrómero y monómeros de bajo peso molecular. El material vehículo puede incluir, por ejemplo, un poliéter poliol tal como, por ejemplo, una porción sin taponar del copolímero aleatorio usado para preparar el macrómero.

Alternativamente o además, el vehículo puede incluir uno o más compuestos de bajo peso molecular que tengan un peso molecular de aproximadamente 250 o menos, que no sean poliéteres y que sean disolventes para el (los) monómero(s) de bajo peso molecular. Los vehículos adecuados de este tipo incluyen hidrocarburos aromáticos como

tolueno o xileno, hidrocarburos alifáticos como hexano, monoalcoholes como etanol e isopropanol y cetonas como acetona. Si se utiliza un no poliéter de bajo peso molecular como todo o parte del vehículo, debe eliminarse antes, durante o después del tiempo en que se utiliza el polímero preformado para hacer el poliol polimérico. De manera similar, los monómeros residuales y otros subproductos de polimerización volátiles se pueden eliminar del polímero preformado antes, durante o después del tiempo en que se prepara el poliol polimérico. Estos materiales pueden eliminarse sometiendo el polímero preformado o el poliol polimérico a presiones reducidas y/o temperaturas elevadas, o mediante varios otros métodos de extracción.

Pueden estar presentes estabilizadores adicionales, además del macrómero y/o polímero preformado de esta invención. Sin embargo, se prefiere que el macrómero o el polímero preformado del mismo constituya al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 75 %, más preferiblemente al menos el 90 % del peso total de todos los estabilizadores. El macrómero y/o el polímero preformado pueden ser los únicos estabilizadores presentes. Una ventaja de esta invención es que se logran muy buenos resultados cuando el macrómero se utiliza como estabilizador sin polimerización previa. Por lo tanto, en realizaciones preferidas, el macrómero no se conforma en un polímero preformado y el macrómero constituye al menos el 50 %, al menos el 75 %, al menos el 95 % del peso de todos los estabilizadores. Puede constituir hasta el 100 % del peso de todos los estabilizadores.

El poliol polimérico en ciertos aspectos de la invención se prepara polimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados de bajo peso molecular (hasta 150 g/mol) en presencia de una fase líquida de poliol y un estabilizador como se describió anteriormente. Métodos adecuados para realizar tales polimerizaciones *in situ* incluyen los descritos, por ejemplo, en los documentos USP 4,513,124; USP 4,588,830; USP 4,640,935; USP 5,854,386; USP 4,745,153; USP 5,081,180; USP 6,613,827 y EP 1 675 885. En general, estos métodos incluyen dispersar el (los) monómero(s) de bajo peso molecular en forma de gotitas en un poliol y en presencia del estabilizador, y someter las gotitas de monómero dispersadas a condiciones de polimerización hasta que las gotitas de monómero se conviertan en partículas sólidas de polímero dispersadas en una fase continua de poliol.

Los monómeros etilénicamente insaturados de bajo peso molecular adecuados incluyen estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 85/15 a 50/50.

El poliol que forma la fase continua en el producto de poliol polimérico es un material orgánico o una mezcla de materiales orgánicos que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente (25 ° C) y que contiene un promedio de al menos 1,5 grupos reactivos con isocianato por molécula. Para los propósitos de esta invención, el término «poliol» se utiliza como un término abreviado para tales materiales, aunque los grupos reactivos con isocianato reales en un caso particular pueden no ser necesariamente grupos hidroxilo. El poliol líquido contiene preferiblemente un promedio de 1,8 a 8 grupos reactivos con isocianato por molécula, especialmente de 2 a 4 de tales grupos. Los grupos reactivos con isocianato son preferiblemente grupos hidroxilo alifático, hidroxilo aromático, amino primario y/o amino secundario. Se prefieren los grupos hidroxilo. Los grupos hidroxilo son preferiblemente grupos hidroxilo primarios o secundarios.

El peso equivalente del poliol por grupos reactivos con isocianato dependerá de las aplicaciones previstas. Se prefieren los polioles que tienen un peso equivalente de 400 o más, tales como de 400 a 3000, para formar poliuretanos elastoméricos tales como planchas o espumas de poliuretano moldeadas, elastómeros de poliuretano microcelulares y elastómeros de poliuretano no celulares. Se prefieren polioles de menor peso equivalente, tales como los que tienen un peso equivalente de 31 a 399, para hacer espumas rígidas de poliuretano y poliuretanos estructurales.

Los tipos preferidos de poliol(es) líquido(s) incluyen poliéter polioles, poliéster polioles y varios tipos de polioles que se preparan a partir de aceites vegetales o grasas animales.

Los poliéter polioles incluyen, por ejemplo, polímeros de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de tetrametileno, copolímeros de bloques y/o aleatorios de los mismos y similares. Son de particular interés los homopolímeros de poli(óxido de propileno); copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno en los que el contenido de poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 30 % en peso; polímeros de poli(óxido de propileno) taponados con óxido de etileno y copolímeros aleatorios taponados con óxido de etileno de óxido de propileno y óxido de etileno. Los poliéter polioles pueden contener niveles bajos de insaturación terminal (por ejemplo, menores que 0,02 meq/g o menores que 0,01 meq/g). Ejemplos de tales poliéter polioles de baja insaturación incluyen los que se hacen utilizando los denominados catalizadores de cianuro de doble metal (DMC), como se describe, por ejemplo, en las Patentes números US 3,278,457; 3,278,458; 3,278,459; 3,404,109; 3,427,256; 3,427,334; 3,427,335; 5,470,813 y 5,627,120. Los poliéster polioles contienen típicamente aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400 a 1500.

Los poliésteres adecuados incluyen productos de reacción de polioles, preferiblemente dioles, con poli(ácidos carboxílicos) o sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Otros poliésteres adecuados incluyen polímeros de lactonas cíclicas tales como policaprolactona.

Los polioles adecuados preparados a partir de aceites vegetales y grasas animales incluyen, por ejemplo, polioles que contienen grupos hidroximetilo como se describe en los documentos WO 04/096882 y WO 04/096883; aceite de ricino,

los llamados aceites vegetales «expandidos» y polioles preparados haciendo reaccionar un aceite vegetal con una alcanolamina (como trietanolamina) para formar una mezcla de monoglicéridos, diglicéridos y productos de reacción de las amidas de ácidos grasos, que están etoxilados para aumentar la reactividad y proporcionar un carácter algo más hidrófilo. Los materiales del último tipo se describen, por ejemplo, en el documento GB1248919.

- 5 Los polioles de bajo peso equivalente adecuados incluyen materiales que contienen de 2 a 8, especialmente de 2 a 6 grupos hidroxilo, amino primario o amino secundario por molécula y que tienen un peso equivalente de 30 a aproximadamente 200, especialmente de 50 a 125. Ejemplos de tales materiales incluyen dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, mono-, di- o tri(isopropanol)amina, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, etilendiamina, fenilendiamina, bis(3-cloro-4-aminofenil)metano y 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno.

10 En la polimerización, la cantidad de monómeros de bajo peso molecular puede ser del 5 % al 65 %, preferiblemente del 15 % al 55 % y más preferiblemente del 35 % al 50 % en peso de todos los componentes de la mezcla de reacción. Los «sólidos» del producto, es decir el porcentaje en peso de partículas sólidas de polímero en el producto en general se considera que es el mismo que el porcentaje en peso de monómeros de bajo peso molecular presentes en el procedimiento de polimerización, asumiendo una conversión esencialmente completa (95 % o más) de monómeros en polímero, que es típico. El (los) poliol(es) que forma(n) la fase de poliol continua puede(n) constituir una cantidad del 10 % al 94 %, preferiblemente del 30 % al 70 %, más preferiblemente del 40 % al 60 % en peso, basado en el peso del producto.

15 Pueden estar presentes varios otros ingredientes durante el procedimiento de producción de polioles poliméricos, además del (de los) poliol(es), el (los) monómero(s) de bajo peso molecular y el (los) estabilizador(es). Preferiblemente está presente un catalizador de polimerización. El catalizador de polimerización es preferiblemente un iniciador de radicales libres que genera radicales libres en las condiciones del procedimiento de polimerización. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, peroxi-compuestos tales como peróxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos, azo-compuestos y similares. Los ejemplos específicos incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de di(decanoilo), peróxido de dilauroilo, perneodecanoato de t-butilo, peróxido-2-etilhexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peróxido de di(t-butilo), acetato de t-butilperoxidietilo, peroctoato de t-butilo, peroxi-isobutirato de t-butilo, peroxi-3,5,5-trimetil-hexanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peroxi-pivalato de t-butilo, peroxi-pivalato de t-amilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) y similares. Pueden usarse dos o más catalizadores. La cantidad de catalizador puede ser entre el 0,01 % y el 5 %, preferiblemente entre el 0,0,1 % y el 3 % en peso, basado en el peso del (de los) monómero(s) de bajo peso molecular.

20 Un regulador de peso molecular, como un agente de transferencia de cadena, es otro ingrediente útil. Los ejemplos de estos incluyen alcoholes alifáticos de bajo peso molecular tales como isopropanol, etanol y t-butanol; tolueno; etilbenceno; ciertas aminas terciarias tales como trietilamina; mercaptanos tales como dodecilmercaptano y octadecilmercaptano; y alcanos clorados tales como tetracloruro de carbono, tetrabromo de carbono, cloroformo, cloruro de metileno y similares. Estos materiales están típicamente presentes (si se usan) en cantidades que están entre el 0,01 % y el 3 %, preferiblemente entre el 0,25 % y el 2 %, basado en el peso de los monómeros de bajo peso molecular.

25 A menudo es beneficioso proporcionar partículas de siembra en la polimerización. Las partículas de siembra son partículas sólidas de un polímero orgánico; el polímero orgánico lo más preferiblemente es un polímero de uno o más de los mismos monómeros de bajo peso molecular utilizados en la polimerización. Las partículas de siembra pueden tener cualquier tamaño de partícula conveniente hasta el tamaño de partícula objetivo para la polimerización. Las partículas de siembra se proporcionan lo más convenientemente en forma de una dispersión de las partículas en una fase de poliol. Tal dispersión se puede hacer especialmente. Sin embargo, una dispersión de siembra puede ser simplemente una porción de un poliol polimérico hecho previamente, tal como, por ejemplo, una porción de un lote hecho previamente del mismo poliol polimérico producto. En procedimientos industriales discontinuos o semicontinuos, un «talón» del reactor, es decir, una pequeña porción de un lote hecho previamente de polímero copolimérico que permanece en el recipiente de reacción después de la eliminación del producto, es una fuente útil de partículas de siembra. Las partículas de siembra constituyen preferiblemente hasta el 5 %, preferiblemente hasta el 2 % y más preferiblemente hasta el 1 % del peso del poliol polimérico producto. Si las partículas de siembra se proporcionan en forma de dispersión de siembra, la dispersión de siembra puede constituir hasta el 10 %, preferiblemente hasta el 5 % y más preferiblemente hasta el 3 % del peso total del poliol polimérico producto.

30 La polimerización se realiza típicamente a una temperatura elevada, por debajo de la temperatura a la que hierve cualquiera del (de los) poliol(es) y/o los monómeros de bajo peso molecular, típicamente de 80 °C a 200 °C, más típicamente de 100 °C a 140 °C, aún más típicamente de 110 °C a 130 °C. La temperatura de polimerización se puede seleccionar junto con la selección del iniciador de radicales libres, por lo que el iniciador de radicales libres se descompone para producir radicales libres a la temperatura de polimerización.

35 La polimerización se realiza típicamente con agitación, para mantener los monómeros de bajo peso molecular dispersados en forma de pequeñas gotitas en la fase de poliol hasta que se hayan polimerizado para formar partículas sólidas. La polimerización continúa hasta que se forman partículas sólidas de polímero y preferiblemente hasta que al menos el 90 %, más preferiblemente al menos el 95 % en peso de los monómeros de bajo peso molecular se hayan

convertido en polímero. Durante la polimerización, el macrómero y/o el polímero preformado del mismo pueden en algunos casos copolimerizarse con el (los) monómero(s) de bajo peso molecular para injertar el macrómero o el polímero preformado del mismo en las partículas de polímero dispersadas.

5 La polimerización se puede realizar de forma continua o en varios procedimientos discontinuos y semicontinuos. Un procedimiento continuo se caracteriza por la introducción continua de poliol(es), estabilizador y monómeros de bajo peso molecular en la polimerización y la extracción continua de producto. En un procedimiento semicontinuo, al menos una parte de los monómeros de bajo peso molecular se introduce de forma continua o intermitente en la polimerización, pero el producto no se extrae de forma continua, no retirándose preferiblemente hasta que se completa la polimerización. En el procedimiento semicontinuo, algunos o todos los polioles y/o el estabilizador se pueden añadir de forma continua o intermitente durante el procedimiento, pero las cantidades totales de esos materiales se pueden cargar, en su lugar, en el aparato de polimerización antes del inicio de la polimerización. En un procedimiento discontinuo, todos los polioles, los estabilizadores y los monómeros de bajo peso molecular se cargan al comienzo de la polimerización y el producto no se retira hasta que se completa la polimerización.

15 Se ha encontrado que los estabilizadores descritos en la presente memoria son particularmente útiles en procedimientos semicontinuos y discontinuos. En tales procedimientos semicontinuos y discontinuos, un estabilizador particularmente útil es un macrómero que es un copolímero aleatorio de una mezcla que contiene del 85 % al 90 % en peso de óxido de propileno y del 10 % al 15 % en peso de óxido de etileno con un peso molecular de 10 000 a 15 000 y que contiene de 4 a 6 o especialmente de 4 a 5 grupos hidroxilo por molécula y de 1 a 2, especialmente de 1 a 1,5, dobles o triples enlaces carbono-carbono polimerizables.

20 Una vez completada la polimerización, el producto puede someterse a operaciones tales como la eliminación de componentes volátiles (tales como monómeros residuales y/u otros materiales de bajo peso molecular). Los componentes volátiles pueden retirarse, por ejemplo, calentando y/o sometiendo al producto a presiones subatmosféricas.

25 Los polioles poliméricos de la invención pueden contener del 5 % al 65 %, preferiblemente del 15 % al 55 % y más preferiblemente del 35 % al 50 % en peso de partículas de polímero dispersadas. En general, se considera que la cantidad de partículas de polímero dispersadas en el producto es la misma que la cantidad de monómeros de bajo peso molecular utilizados en el procedimiento de producción de poliol polimérico. El tamaño de las partículas de polímero termoplástico dispersadas puede ser de aproximadamente 100 nanómetros a 100 micrómetros de diámetro, siendo un tamaño de partícula mínimo preferido el de al menos 250 nanómetros, siendo un tamaño de partícula máximo preferido el de 20 micrómetros y siendo un tamaño de partícula especialmente preferido el que se encuentra entre 250 nanómetros y 20 micrómetros y siendo un tamaño de partícula especialmente preferido el que se encuentra entre 500 nanómetros y 3 micrómetros. Una ventaja de esta invención es que se pueden utilizar cantidades algo mayores de estabilizador en esta invención sin que se produzca un gran aumento de la viscosidad cuando se añade agua al producto. Debido a que se pueden utilizar mayores cantidades de estabilizador, se observa una mejor estabilización de las gotitas de monómero, lo que conduce a tamaños de partícula más pequeños. El tamaño de partícula más pequeño puede estar relacionado con mejoras en la eficacia de refuerzo (como se manifiesta por la dureza de la espuma normalizada a la densidad) que se observan a menudo cuando se utiliza el poliol polimérico de la invención para fabricar espuma de poliuretano flexible.

40 El macrómero y/o el polímero preformado del macrómero (que se puede injertar a las partículas de polímero dispersadas) pueden constituir del 0,25 % al 10 %, preferiblemente del 0,5 % al 8 % y más preferiblemente del 0,5 % al 5 % basado en el peso del producto. El (los) poliol(es) que forma(n) la fase de poliol continua puede(n) constituir del 10 % al 94 %, preferiblemente del 30 % al 70 %, más preferiblemente del 40 % al 60 % en peso, basado en el peso del producto.

45 El poliol polimérico es útil para hacer una gran variedad de productos de poliuretano y/o poliurea. Los productos de poliuretano y/o poliurea serán, en la mayoría de los casos, materiales elastoméricos que pueden ser no celulares, microcelulares o espumados. Los poliuretanos se preparan típicamente haciendo reaccionar el poliol polimérico o la dispersión con un poliisocianato. El producto de poliol polimérico se puede mezclar con uno o más polioles adicionales, incluidos los tipos descritos anteriormente, para ajustar el contenido de sólidos a una concentración deseada o proporcionar características particulares al poliuretano. La reacción con el poliisocianato se realiza en presencia de un agente de expansión o gas cuando se desea un producto celular. La reacción se puede realizar en un molde cerrado, pero en algunas aplicaciones, como la espuma en planchas, generalmente se permite que la mezcla de reacción se eleve más o menos libremente para formar un material de espuma de baja densidad. Generalmente, el poliol polimérico de la invención se puede usar de la misma manera que los materiales de poliol polimérico convencionales, utilizando los mismos tipos generales de procedimientos que se utilizan con los materiales convencionales.

55 Los poliisocianatos adecuados incluyen isocianatos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos. Ejemplos de poliisocianatos incluyen diisocianato de m-fenileno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, 1,5-diisocianato de naftileno, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluidos los isómeros cis y/o trans) 2,4-diisocianato de metoxifenilo, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, 2,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato

de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4-4'-bifenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilmetano, triisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano, un poliisocianato de polimetileno y polifenilo (PMDI), 2,4,6-triisocianato de tolueno y 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano. Preferiblemente, el poliisocianato es 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, PMDI, 2,4'-diisocianato de tolueno, 2,6'-diisocianato de tolueno o mezclas de los mismos. El 4,4'-diisocianato de difenilmetano, el 2,4'-diisocianato de difenilmetano y mezclas de los mismos se denominan genéricamente MDI y todos pueden utilizarse. El 2,4'-diisocianato de tolueno, el 2,6'-diisocianato de tolueno y mezclas de los mismos se denominan genéricamente TDI y todos pueden utilizarse.

La cantidad de poliisocianato utilizada para hacer un poliuretano se expresa comúnmente en términos de índice de isocianato, es decir, 100 veces la proporción de grupos NCO a grupos reactivos con isocianato en la mezcla de reacción (incluidos los proporcionados por el agua si se utiliza como agente de expansión). En general, el índice de isocianato puede ser un valor tan bajo como 60 y tan alto como 500 o más. Sin embargo, para la producción de espuma en plancha convencional, el índice de isocianato se encuentra típicamente en un intervalo de aproximadamente 95 a 140, especialmente de aproximadamente 105 a 115. En la espuma en plancha moldeada y de alta resiliencia, el índice de isocianato se encuentra típicamente en un intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 150, especialmente de aproximadamente 85 a aproximadamente 110.

A menudo se utiliza un catalizador para promover la reacción de formación de poliuretano. La selección de un paquete catalizador particular puede variar algo con la aplicación particular, el polioliol polimérico particular o la dispersión que se utilicen y los otros ingredientes en la formulación. El catalizador puede catalizar la reacción de «gelificación» entre el (los) polioliol(es) y el poliisocianato y/o, en muchas formulaciones de espuma de poliuretano, la reacción (expansión) de agua/poliisocianato que genera enlaces urea y dióxido de carbono libre para expandir la espuma. Al hacer espumas expandidas con agua es típico utilizar una mezcla de al menos un catalizador que favorezca la reacción de expansión y al menos otro que favorezca la reacción de gelificación.

Se conoce una gran variedad de materiales para catalizar reacciones de formación de poliuretano, incluidos aminas terciarias, fosfinas terciarias, varios quelatos metálicos, sales metálicas ácidas, bases fuertes, alcoholatos y fenolatos metálicos diversos y sales metálicas de ácidos orgánicos. Los catalizadores de mayor importancia son los catalizadores de amina terciaria y los catalizadores de organoestaño. Ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil) éter, trietilendiamina y dimetilalquilaminas donde el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. A menudo se utilizan mezclas de estos catalizadores de amina terciaria.

Ejemplos de catalizadores de organoestaño son cloruro estánnico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, otros compuestos organoestánnicos de fórmula $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, en donde R es alquilo o arilo y n es 0-2, y similares. Los catalizadores organoestánnicos de interés disponibles comercialmente incluyen catalizadores Dabco™ T-9 y T-95 (ambas composiciones de octoato estannoso disponibles de Air Products and Chemicals).

Los catalizadores se utilizan típicamente en pequeñas cantidades, por ejemplo, cada catalizador se emplea en cantidades desde aproximadamente el 0,0015 % a aproximadamente el 5 % en peso del polioliol de alto peso equivalente.

Cuando se forma una espuma, la reacción del poliisocianato y el componente de polioliol se efectúa en presencia de un agente de expansión. Los agentes de expansión adecuados incluyen agentes de expansión físicos tales como varios clorofluorocarburos, fluorocarburos, hidrocarburos y similares de ebullición baja. Entre los agentes de expansión físicos se prefieren los fluorocarburos e hidrocarburos que tienen un potencial de agotamiento del ozono y de calentamiento global bajo o nulo. También son útiles los agentes de expansión químicos que se descomponen o reaccionan en las condiciones de la reacción de formación de poliuretano.

La invención proporciona beneficios particulares cuando se utiliza para hacer espuma de poliuretano flexible expandida con agua, es decir, cuando el agente de expansión es agua o una mezcla de agua y un agente de expansión físico tal como un fluorocarburo, hidrofluorocarburo, hidrocloreocarburo o agente de expansión hidrocarbonado. El agua reacciona con los grupos isocianato para liberar dióxido de carbono y formar enlaces urea. Típicamente, se utilizan típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 7, especialmente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5 partes en peso de agua por 100 partes en peso de polioles en la formulación de espuma.

Alternativa o adicionalmente, se puede utilizar un gas tal como dióxido de carbono, aire, nitrógeno o argón como agente de expansión para producir espuma de poliuretano en un procedimiento de formación de espuma. El dióxido de carbono también se puede utilizar como líquido o como fluido supercrítico.

También se utiliza un tensioactivo cuando se prepara una espuma de poliuretano. Se puede utilizar una gran variedad de tensioactivos de silicona que se utilizan comúnmente para hacer espumas de poliuretano para hacer las espumas con los polioles poliméricos o las dispersiones de esta invención. Los ejemplos de tales tensioactivos de silicona están disponibles comercialmente con los nombres comerciales Tegostab™ (Th. Goldschmidt and Co.), Nixax™ (GE OSI Silicones) y Dabco™ (Air Products and Chemicals).

Además de los componentes anteriores, la formulación de poliuretano puede contener varios otros ingredientes opcionales tales como abridores de celdas; cargas como carbonato de calcio; pigmentos y/o colorantes tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azo/diázo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de humo; agentes de refuerzo tales como fibra de vidrio, fibras de carbono, vidrio en escamas, mica, talco y similares; biocidas; conservantes; antioxidantes; retardantes de llama; y similares.

En general, se prepara una espuma de poliuretano mezclando el poliisocianato y el polioliol polimérico en presencia del agente de expansión, el tensioactivo, el (los) catalizador(es) y otros ingredientes opcionales según se desee, en condiciones tales que el poliisocianato y el polioliol reaccionen para formar un poliuretano y/o un polímero de poliurea mientras que el agente de expansión genere un gas que expanda la mezcla de reacción. La espuma se puede formar mediante el llamado método de prepolímero (como se describe en la patente de EE.UU. número 4,390,645, por ejemplo), en el que un exceso estequiométrico del poliisocianato se hace reaccionar primero con el (los) polioliol(es) de alto peso equivalente para formar un prepolímero, que en un segundo paso se hace reaccionar con un extensor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. Métodos de formación de espuma (como se describe en las patentes de EE.UU. números 3,755,212; 3,849,156 y 3,821,130, por ejemplo) también son adecuados. Los llamados métodos de un solo paso (como los descritos en la patente de EE.UU. número 2,866,744) son preferidos. En tales métodos de un solo paso, el poliisocianato y todos los componentes reactivos con poliisocianato se combinan simultáneamente y se hacen reaccionar. Tres métodos de un solo paso ampliamente utilizados que son adecuados para su utilización en esta invención incluyen procedimientos de espuma flexible en plancha, procedimientos de espuma en plancha flexible de alta resiliencia y métodos de espuma flexible moldeada.

Las ventajas de la invención en relación con el poliuretano flexible se observan tanto en el propio procedimiento de fabricación de la espuma como en los atributos del producto, especialmente cuando el agente de expansión es agua o una mezcla de agua y un agente de expansión físico como un fluorocarburo, hidrofluorocarburo, hidrocloreocarburo o hidrocarburo. En tales procedimientos, el producto de polioliol polimérico se pone en contacto con agua. En comparación con los polioliolos poliméricos hechos con ciertos otros macrómeros como estabilizadores, el polioliol polimérico de esta invención presenta un aumento de viscosidad significativamente menor. Esto reduce las presiones operativas necesarias para dosificar, mezclar y dispensar el polioliol polimérico (o la formulación de espuma que lo contiene) y también facilita la mezcla del polioliol polimérico con otros componentes de la formulación de espuma. Las espumas de poliuretano flexibles hechas utilizando el polioliol polimérico de la invención a menudo presentan una capacidad de carga sorprendentemente buena (a una densidad de la espuma determinada). El efecto es particularmente notable en espumas de muy baja densidad en las que la densidad de la espuma es de 24 kg/m³ o menos, especialmente entre 14 kg/m³ y 20 kg/m³. Las partículas de polímero dispersadas inesperadamente son eficaces como agentes reforzantes en la estructura de la espuma de poliuretano. Como se muestra en los siguientes ejemplos, esto puede deberse a una concentración más alta de las partículas de polímero dispersadas en las paredes de las celdas de la espuma que la que se logra cuando se utilizan ciertos macrómeros convencionales como estabilizador de polioliol polimérico.

Las espumas de poliuretano expandidas con agua y flexibles hechas utilizando un polioliol polimérico de esta invención se procesan bien, formando una espuma de calidad consistente con una superficie uniforme y poca propensión a agrietarse. Además, estas espumas, cuando se pigmentan, presentan una coloración uniforme y un buen desarrollo del color.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten su alcance. Todas las partes y los porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

A. Producción de macrómero

Se añade hidróxido de potasio a un polioliol iniciador de poli(óxido de propileno) iniciado con sorbitol que tiene un peso molecular de aproximadamente 700. Se añade suficiente hidróxido de potasio para proporcionar aproximadamente 2100 ppm de KOH en el producto final, con un peso molecular de 12 000. El polioliol iniciador corresponde a un producto de reacción de sorbitol y aproximadamente 2 moles de óxido de propileno/grupo hidroxilo. Se añade una mezcla 88/12 de óxido de propileno y óxido de etileno y se deja polimerizar a una temperatura de 105 °C para producir un polioliol hexafuncional en el que se polimerizan aleatoriamente óxido de propileno y óxido de etileno. La proporción final de óxido de propileno y óxido de etileno es aproximadamente 88,5/11,5 en peso. El índice de hidroxilo final es 30,1, que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de 1864 y un peso molecular de aproximadamente 11 200. Después del acabado y de la adición de 250 ppm de antioxidante, se calientan 500 partes de este copolímero a 55 °C con agitación y se añaden 0,55 moles de TMI (por mol de copolímero). Luego se añaden 0,05 de un catalizador de estaño y la mezcla se agita a 55 °C durante 120 minutos. El producto (mezcla de macrómeros A) de esta reacción es una mezcla que contiene aproximadamente un 50 % en peso de un macrómero correspondiente al producto de reacción de TMI y el poliéter y aproximadamente un 50 % en peso de poliéter sin taponar. Las moléculas de macrómero contienen 1-2 dobles enlaces carbono-carbono polimerizables por molécula y 4-5 grupos hidroxilo por molécula.

La mezcla de macrómeros B se hace de la misma manera, excepto que el polioliol hexafuncional se hace añadiendo secuencialmente óxido de propileno y óxido de etileno en una proporción en peso de 90/10 al polioliol de partida. Esto produce un poliéter que tiene bloques terminales de poli(óxido de etileno) en lugar de un copolímero aleatorio. Después

de taponar con TMI, el producto resultante se denomina mezcla de macrómeros B. La mezcla de macrómeros B también contiene aproximadamente un 50 % en peso de moléculas de macrómeros.

B. Preparación de polioliol polimérico

5 El polioliol polimérico del ejemplo 1 se prepara cargando un reactor agitado con una mezcla de 49,61 partes de un polioliol base (un peso equivalente de hidroxilo 981, copolímero nominalmente trifuncional del 88,5 % de óxido de propileno y el 11,5 % de óxido de etileno); 2,5 partes de un polioliol polimérico previamente formado (el talón de una reacción de polimerización previa) y 5 partes de la mezcla de macrómeros A (es decir, aproximadamente 2,5 partes del macrómero). Esta mezcla se purga con nitrógeno y se somete a vacío varias veces. La presión interna del reactor se lleva a 10 kPa y luego la mezcla se calienta a 125 °C. Por separado, 29,68 partes de estireno, 12,72 partes de acrilonitrilo, 0,49 partes de dodecilmercaptano y 0,28 partes de un iniciador de radicales libres se homogeneizan en una pequeña cantidad del polioliol base. Esta mezcla se añade al reactor agitado a una velocidad uniforme durante tres horas. Al final de la adición del monómero, se añade una mezcla de un segundo iniciador de radicales libres en una pequeña cantidad de polioliol base. A continuación, la temperatura de reacción se aumenta en 5 °C cada 30 minutos hasta que se alcanza una temperatura de 145 °C, después de lo cual se deja reaccionar el contenido del reactor durante otros 60 minutos. A continuación, el reactor se enfría a 40 °C. El producto resultante se elimina al vacío. Este producto se denomina ejemplo 1. Contiene un 43,6 % en peso de partículas de estireno-acrilonitrilo dispersadas y tiene una viscosidad de $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ (4803 centistokes) a 25 °C.

10 El polioliol polimérico comparativo A se prepara de la misma manera general, excepto que la mezcla de macrómeros A se reemplaza con la mezcla de macrómeros B. El producto contiene el 45 % en peso de partículas de estireno-acrilonitrilo dispersadas y tiene una viscosidad de $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ (6000 centistokes) a 25 °C.

25 Se mezclan porciones de cada polioliol polimérico del ejemplo 1 y polioliol polimérico comparativo A, por separado, con diversas cantidades de agua. La viscosidad (G') de cada mezcla se mide a cizallamiento cero y 25 °C en un reómetro de placa-cono (placa de 50 mm de diámetro, ángulo de 1°, abertura de 0,102 mm). Los valores de la viscosidad tanto del polioliol polimérico del ejemplo 1 como del polioliol polimérico comparativo A son muy similares cuando se mezclan con nada de agua, con el 3 % y con el 4 % de agua. Con más del 4 % de agua, se observan aumentos muy drásticos (casi tres órdenes de magnitud) en la viscosidad con el polioliol polimérico comparativo A. Con un 5 % y un 6 % de agua, este material adquiere una consistencia similar a la de la mayonesa. El polioliol polimérico del ejemplo 1, sin embargo, no muestra casi ningún aumento de la viscosidad, incluso cuando se añade más del 7 % de agua.

C. Preparación de espumas de poliuretano flexibles

30 El polioliol polimérico del ejemplo 1 se diluye con suficiente copolímero aleatorio nominalmente trifuncional de óxido de propileno y óxido de etileno, de peso molecular 3500, para formar una mezcla de polioliol que contenga el 13,8 % de partículas dispersadas de estireno-acrilonitrilo. Se mezclan 100 partes de esta mezcla en un mezclador de alta velocidad con 2 partes de un pigmento rojo, un tensioactivo de organosilicona, una mezcla de catalizador de amina y 3,45 partes de agua. Luego se mezcla un catalizador de octoato de estaño, seguido de lo suficiente de una mezcla 80/20 de 2,4-diisocianato de tolueno y 2,6-diisocianato de tolueno para proporcionar un índice de isocianato de 115. Esta mezcla se vierte luego en una caja abierta y se cura durante 5 minutos en un horno a 140 °C para producir espuma del ejemplo 1.

40 Los ejemplos de espuma 2-10 se hacen de la misma manera general, utilizando varias cantidades de agua y cloruro de metileno como agente de expansión, como se indica en la tabla 1 a continuación. Las cantidades de catalizador se ajustan en cada caso para mantener velocidades de reacción consistentes.

Las espumas comparativas C1-C10 se hacen de manera análoga, excepto que el polioliol polimérico comparativo A reemplaza el polioliol polimérico del ejemplo 1 en todos los casos. Las cantidades de agua y cloruro de metileno son las indicadas en la tabla 1.

Tabla 1

Denominación	Agua, pphp ¹	MeCl ₂ , pphp ¹	Polioliol polimérico
1	3,5	0	Ej. 1
C1 *	3,5	0	Comp. A*
2	3,5	10	Ej. 1
C2*	3,5	10	Comp. A*
3	3,5	20	Ej. 1
C3*	3,5	20	Comp. A*
4	3,5	30	Ej. 1

Denominación	Agua, pphp ¹	MeCl ₂ , pphp ¹	Poliol polimérico
C4*	3,5	30	Comp. A*
5	5,25	0	Ej. 1
C5*	5,25	0	Comp. A*
6	5,25	10	Ej. 1
C6*	5,25	10	Comp. A*
7	5,25	20	Ej. 1
C7*	5,25	20	Comp. A*
8	5,25	30	Ej. 1
C8*	5,25	30	Comp. A*
9	7	0	Ej. 1
C9*	7	0	Comp. A*
10	7	30	Ej. 1
C10*	7	30	Comp. A*

* No es un ejemplo de la invención. ¹Pphp es partes en peso por 100 partes en peso de poliols.

5 Para cada una de estas espumas, la densidad se mide de acuerdo con ISO 845 y la dureza de la espuma se mide de acuerdo con ISO 3386. La densidad normalizada se calcula dividiendo la dureza de la espuma por la densidad en cada caso. La densidad, la densidad normalizada y la mejora de la densidad normalizada frente a la espuma comparativa correspondiente son las que se indican en la tabla 2 para cada uno de los ejemplos de espuma 1-10.

Tabla 2

Ejemplo de espuma	Agua, pphp ¹	MeCl ₂ , pphp ¹	Densidad, kg/m ³	Dureza normalizada, kPa/kg/m ³	Espuma comparativa correspondiente	Aumento de la dureza normalizada, %
1	3,5	0	28,4	0,2	C1	10 %
2	3,5	10	24,7	0,17	C2	13,2 %
3	3,5	20	20,6	0,16	C3	16,4 %
4	3,5	30	19,0	0,14	C4	43,9 %
5	5,25	0	23,1	0,26	C5	18,9 %
6	5,25	10	18,6	0,22	C6	31,5 %
7	5,25	20	15,9	0,24	C7	43,7 %
8	5,25	30	14,1	0,23	C8	47,9 %
9	7	0	19,2	0,29	C9	17,5 %
10	7	30	11,9	0,28	C10	1 %

¹Pphp es partes en peso por 100 partes en peso de poliols.

10 Como puede verse a partir de los datos de la tabla 2, se observan mejoras muy significativas en la dureza normalizada en los ejemplos de espuma de la invención. La única diferencia entre las espumas de la invención y las espumas comparativas es la selección del macrómero utilizado para hacer el componente de poliols polimérico. Como muestran los datos de la tabla 2, cambiar el macrómero de un copolímero de bloque de óxido de propileno-óxido de etileno a un copolímero aleatorio (con un contenido de óxido de etileno ligeramente superior) conduce a diferencias muy grandes e inesperadas en la capacidad de carga de la espuma.

15 Se toman micrografías SEM de una pared de la celda de una espuma de la invención y una pared de la celda de la correspondiente espuma comparativa. Estas micrografías forman las figuras 1 y 2, respectivamente. En la figura 1, las partículas 2 de estireno-acrilonitrilo se ven claramente en la pared 1 de la celda. Sin embargo, en la figura 2 (que representa la espuma comparativa), las partículas de estireno-acrilonitrilo están ausentes. Esto indica una diferencia significativa en la forma en que las partículas de estireno-acrilonitrilo dispersadas se distribuyen en las dos espumas.

En las espumas de la invención, las partículas se distribuyen por las paredes de las celdas. Se cree que esto contribuye a una mayor capacidad de carga de las espumas inventivas. En las espumas comparativas, se cree que las partículas de estireno-acrilonitrilo se concentran en los puntales más que en las paredes de las celdas. Se cree que la ausencia relativa de partículas de estireno-acrilonitrilo en las paredes de las celdas explica la menor capacidad de carga de estas espumas.

5

Se observa que los ejemplos de espumas tienen una coloración más oscura y más consistente que la de las correspondientes espumas comparativas, que son generalmente de color más claro, pero tienen regiones aisladas de color intenso. Se toman micrografías de un ejemplo de espuma y una espuma comparativa para evaluar la distribución del pigmento. Las figuras 3 y 4 son micrografías representativas de la espuma comparativa y el ejemplo de espuma, respectivamente. En la figura 3, la espuma 10 contiene muchos aglomerados 13 de pigmentos. Se ve que los puntales 12 tienen un color a lo sumo de color claro. (Las manchas oscuras más o menos circulares, como las indicadas por los números de referencia 11, son burbujas de aire). La presencia de muchos aglomerados y la ausencia de pigmento en los puntales indica que el pigmento se ha distribuido mal en la estructura del polímero. El pigmento se dispersa mucho más uniformemente en el ejemplo de espuma, como se muestra en la figura 4. En la figura 3, la espuma 20 contiene esencialmente aglomerados de pigmento. Los puntales 12 en la figura 3 tienen colores mucho más vivos. (Las burbujas de aire se indican de nuevo con los números de referencia 11). Se cree que esta mejor distribución del pigmento explica la mejor coloración observada visualmente del ejemplo de espuma.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para hacer un poliol polimérico, que comprende polymerizar uno o más monómeros etilénicamente insaturados de bajo peso molecular que tienen un peso molecular no mayor que 150 en una fase líquida continua de poliol y en presencia de un estabilizador para formar una dispersión de partículas sólidas de polímero en la fase de poliol líquida y continua, en donde el estabilizador incluye del 1,5 % al 15 %, basado en el peso del (de los) monómero(s) etilénicamente insaturado(s) de bajo peso molecular, de (i) un macrómero, siendo el macrómero un copolímero aleatorio de una mezcla del 84 % al 90 % en peso de óxido de propileno y del 10 % al 16 % de óxido de etileno, teniendo el macrómero un peso molecular promedio numérico de 8000 a 15 000, medido usando métodos de cromatografía de permeación en gel, un promedio de 4 a 5 grupos hidroxilo por molécula y de 1 a 1,5 enlaces dobles o triples carbono-carbono polimerizables, (ii) un polímero preformado formado por polymerización de un doble o triple enlace carbono-carbono de dicho macrómero, o (iii) una mezcla de (i) y (ii), en donde los monómeros etilénicamente insaturados de bajo peso molecular incluyen estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 85/15 a 50/50, en donde el macrómero se prepara haciendo reaccionar un compuesto de isocianato que tiene un doble o triple enlace carbono-carbono polimerizable con un copolímero aleatorio de óxido de propileno y óxido de etileno.
5
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde al menos el 75 % en peso del estabilizador es el macrómero.
10
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde al menos el 95 % en peso del estabilizador es el macrómero.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el compuesto de isocianato que tiene un doble o triple enlace carbono-carbono polimerizable es isocianato de 3-isopropenil- α , α -dimetilbencilo o metacrilato de isocianatoetilo.
15
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en donde el macrómero es un copolímero aleatorio que tiene del 85 % al 90 % en peso de óxido de propileno y del 10 % al 15 % en peso de óxido de etileno que tiene un peso molecular de 10 000 a 15 000.
20
6. Un poliol polimérico hecho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5.
7. Una espuma de poliuretano que se produce haciendo reaccionar un poliol polimérico de la reivindicación 6 con un poliisocianato orgánico en presencia de un agente de expansión.
8. La espuma de poliuretano según la reivindicación 7, que es una espuma de poliuretano flexible y el agente de expansión es agua o una mezcla de agua y un agente de expansión físico.
25
9. La espuma de poliuretano de la reivindicación 7 u 8, que tiene una densidad de 14 kg/m³ a 20 kg/m³.
10. La espuma de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 7-9, que además contiene un pigmento.

FIGURA 1

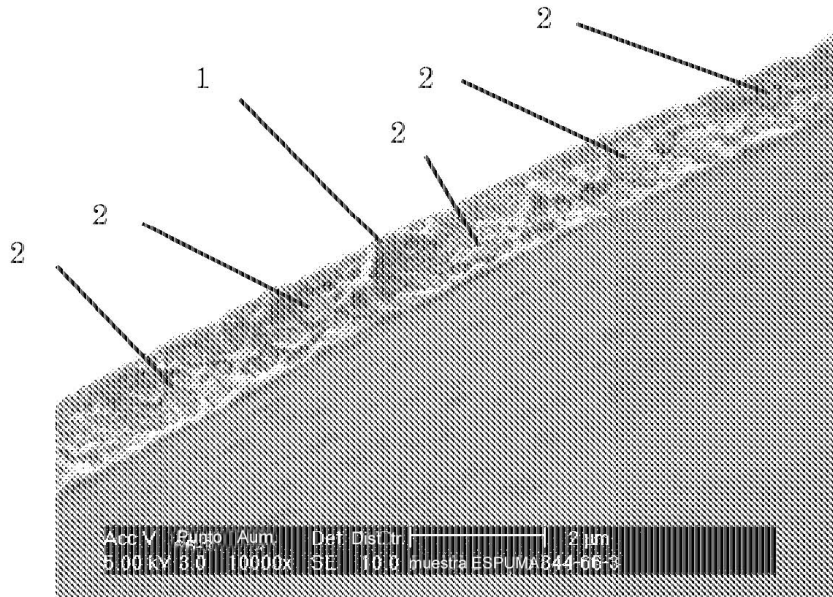


FIGURA 2 (comparativa)

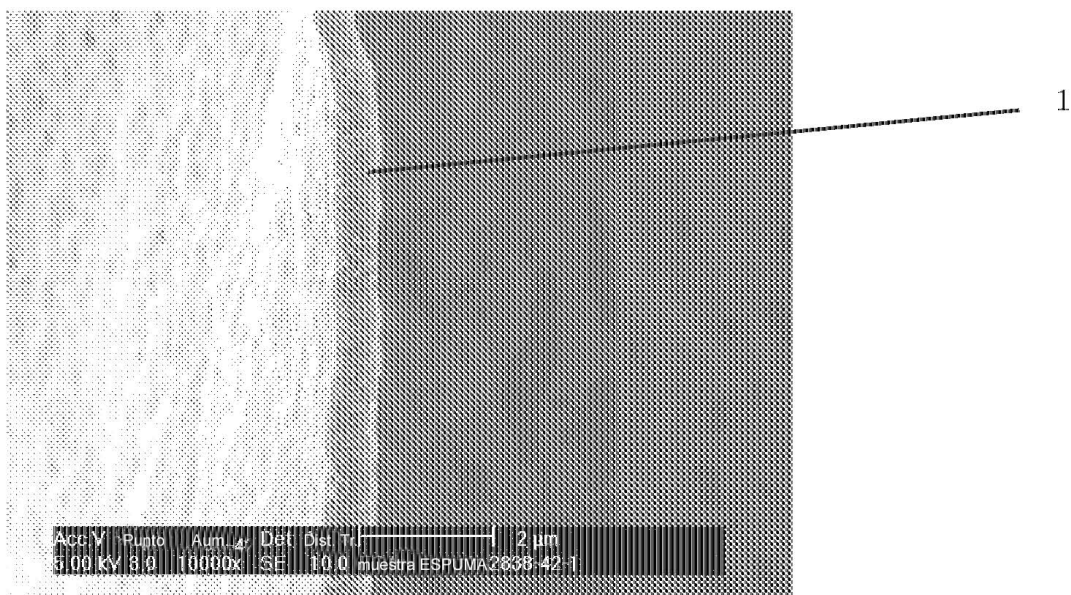


FIGURA 3 (comparativa)

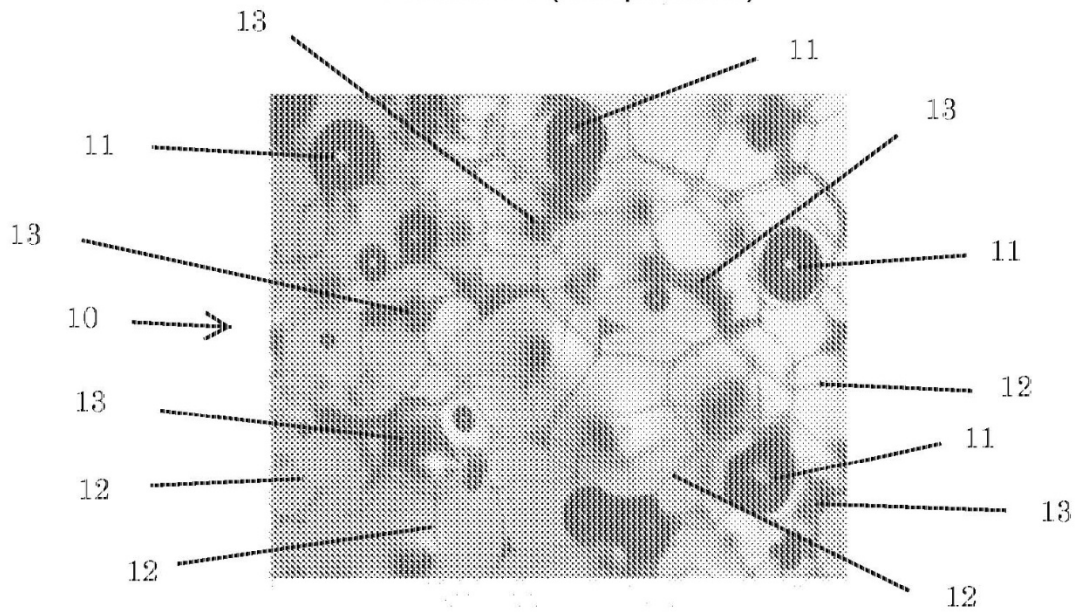


FIGURA 4

