

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 250**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2014 PCT/US2014/055262**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15038825**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2014 E 14767275 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 3044243**

54 Título: **Proceso de fabricación de polioli de poliadición de poliisocianato usando estabilizantes**

30 Prioridad:

13.09.2013 US 201361877287 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AMICI-KROUTILOVA, IRENA;
COOKSON, PAUL;
BORELLA, RICCO;
HOEHENER, DANIEL y
CASATI, FRANCOIS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 811 250 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

Proceso de fabricación de polioliol de poliadición de poliisocianato usando estabilizantes

Esta invención se refiere a un método para producir dispersiones de partículas de poliadición de poliisocianato en un polioliol útil para la producción de espuma de poliuretano flexible.

5 Varios tipos de "polioles poliméricos" se utilizan ampliamente como materias primas para la fabricación de espuma de poliuretano flexible y otros productos de poliuretano. Éstos tienen una fase continua compuesta de uno o más compuestos que tienen múltiples grupos hidroxilo (es decir, un "polioliol base") en el que se dispersa otro polímero en forma de pequeñas partículas. Cuando el polioliol polimérico se usa para hacer una espuma de poliuretano, las partículas de polímero dispersas ayudan a formar células abiertas y a aumentar la capacidad de carga de la espuma.

10 Varios tipos diferentes de polioles poliméricos se producen industrialmente. Un tipo se conoce como polioliol de "poliadición de poliisocianato" o polioliol "PIPA" preparado por la reacción de un polioliol de bajo peso equivalente con un poliisocianato en presencia del polioliol base. La fase polimérica dispersa es un polímero de poliuretano o poliuretano-urea.

15 Un atributo importante de todos los productos de polioles poliméricos es la estabilidad de la dispersión a lo largo del tiempo. La fase polimérica dispersa tiene una fuerte tendencia a separarse de la fase líquida. Por lo tanto, se necesitan algunos medios de estabilización.

20 Los métodos de injerto se usan muy comúnmente para estabilizar la dispersión. El injerto une las partículas de la fase dispersa a las moléculas de polioliol base, lo que ayuda a mantener las partículas en suspensión. Esta reacción que forma la fase dispersa se realiza *in situ*, mientras que los reactantes se dispersan o disuelven en el polioliol base. Debido a que el polioliol base tiene grupos hidroxilo que son reactivos con los grupos isocianato, el polioliol base puede competir en cierta medida con el polioliol de bajo peso equivalente para la reacción con los grupos isocianato. La reacción entre el polioliol base y el poliisocianato puede dar lugar a cierto injerto.

25 Sin embargo, es importante que predomine la reacción entre el polioliol de bajo peso equivalente y el poliisocianato. De lo contrario, la reacción del polioliol base y el poliisocianato forma un producto altamente viscoso que contiene poca o ninguna fase polimérica dispersa. Para producir un producto útil, por lo tanto, la reacción que forma la fase dispersa debe equilibrarse cuidadosamente con la reacción de injerto. Esto se logra principalmente mediante la selección del polioliol base y el polioliol de bajo peso equivalente. El polioliol de bajo peso equivalente debe ser más altamente reactivo frente a los grupos isocianato que el polioliol base.

30 Por otro lado, si el polioliol base reacciona demasiado lentamente, tendrá lugar un injerto insuficiente y las partículas de polímero PIPA no serán estables en el polioliol base. Este es el caso cuando el polioliol base contiene principalmente grupos hidroxilo secundarios. Los grupos hidroxilo secundarios reaccionan demasiado lentamente con los grupos isocianato en los procesos de fabricación de PIPA para producir el injerto necesario.

Por este motivo, los polioles PIPA comerciales actuales se producen mediante un polioliol base terminado principalmente con grupos hidroxilo primarios.

35 Esta es una limitación muy significativa en los tipos de productos de polioliol PIPA que se pueden producir, y en las aplicaciones en las que se pueden usar esos polioles PIPA. El proceso de fabricación de poliuretano más importante desde el punto de vista comercial es, con diferencia, la espuma en bloque flexible convencional. Las espumas de poliuretano convencionales se basan en el uso de polioles que contienen principalmente grupos hidroxilo secundarios. La reactividad más lenta de estos grupos hidroxilo secundarios (en comparación con los hidroxilos primarios) se ajusta bien con el perfil de reactividad necesario en la producción de espuma en bloque flexible de alto volumen. Los polioles que tienen principalmente grupos hidroxilo primarios rara vez se usan en esta aplicación, porque esos polioles son demasiado reactivos y porque su rendimiento es extremadamente sensible a los niveles de catalizador de estaño en la formulación. Muchas líneas comerciales de espuma en bloque no son capaces de mantener los niveles de catalizador de estaño dentro de los niveles muy ajustados requeridos cuando se usan poliéteres terminados en hidroxilo primario.

La dificultad para producir polioles PIPA usando un polioliol base principalmente terminado en hidroxilo secundario excluye efectivamente los polioles PIPA de este mercado tan amplio. Por lo tanto, los polioles PIPA comerciales actuales se usan principalmente para producir espuma de alta resiliencia, que se realiza en un proceso que puede tolerar la mayor reactividad de los polioles PIPA.

50 Otro problema con la fabricación de dispersiones de PIPA utilizando polioles diseñados para espuma en bloque convencionales es que los pesos moleculares de los polioles tienden a ser más bajos que los utilizados en otras aplicaciones de espuma. Las viscosidades de los polioles son correspondientemente más bajas. Si bien la baja viscosidad es un atributo deseable de la dispersión por motivos de procesamiento, a menudo es más difícil formar dispersiones estables si la viscosidad del polioliol es muy baja. Los polioles diseñados para formulaciones en bloque convencionales tienden a ser trioles nominales que tienen pesos moleculares de 2.000 a 4.000, y debido a sus bajas viscosidades son menos propensos a estabilizar físicamente las partículas en suspensión que los polioles de mayor

peso molecular comúnmente utilizados en la fabricación de espuma en bloque moldeadas o de alta elasticidad. Esto complica aún más la estabilización de las partículas PIPA, además de la presencia de hidroxilos secundarios.

Se han realizado ciertos intentos de fabricar polioles PIPA estables utilizando un poliol base principalmente terminado en hidroxilo secundario, pero ninguno ha dado como resultado un enfoque comercialmente viable.

5 El documento de patente US 4.305.857 describe un proceso para producir un poliol PIPA, en el que se agregan grandes cantidades de agua a la formulación. Las sustancias emulsionantes se pueden usar junto con el agua para controlar la distribución del tamaño de partícula y la viscosidad final de la dispersión (véase la columna 10, líneas 63 a 65, y la columna 12, líneas 18 a 21). La necesidad de usar grandes cantidades de agua ocasiona varios problemas importantes. Gran parte del exceso de agua debe eliminarse del producto, lo que da lugar a aumentos muy significativos en los costes de energía y equipos. Es difícil eliminar el agua a niveles muy bajos, lo que presenta un problema muy significativo en la calidad y la consistencia del producto de un lote a otro. Las sustancias emulsionantes descritas en el documento de patente US 4.305.857 se basan principalmente en poli(óxido de etileno), que es muy hidrófilo. La presencia de estos emulsionantes en el poliol PIPA puede hacer que una espuma producida a partir de poliol PIPA sea inaceptablemente hidrófila, lo que puede dar lugar a problemas con las propiedades de la espuma.

15 Se han utilizado otros estabilizantes en los procesos de poliol PIPA. Estos otros estabilizantes incluyen polioles PIPA previamente formados (véanse, por ejemplo, los documentos de patente WO 94/20558, WO 2012/154820), así como compuestos de silicona u otros tipos de tensioactivos. Sin embargo, los productos de poliol PIPA descritos en estas solicitudes de patente se basan en el uso de un poliol portador reactivo que contiene un alto nivel de hidroxilos primarios. No se ha encontrado que estos enfoques sean eficaces, especialmente cuando el poliol base se termina principalmente con grupos hidroxilo secundarios.

20 En el documento de patente US 4.518.778, el problema de inestabilidad se aborda produciendo las partículas PIPA a partir de un aducto de óxido de alquileno de una alcanolamina, en lugar de la alcanolamina propiamente dicha. Como muestran los ejemplos en el documento de patente US 4.518.778, los polioles PIPA producidos en un poliol base terminado en hidroxilo secundario no son estables cuando se usa trietanolamina como material de partida. El enfoque descrito en el documento de patente US 4.518.778 requiere materiales de partida especiales y, por lo tanto, aumenta el coste. Además, no ha dado como resultado un proceso comercialmente factible, al menos en lo que se refiere a un poliol base terminado principalmente en grupos hidroxilo secundarios.

25 Si bien el documento de patente US 4.374.209 incluye ejemplos basados en un poliol portador a base de hidroxilo secundario y dietanolamina, no se proporciona información sobre la viscosidad del producto final y la distribución del tamaño de partícula. El documento de patente EP 776.922 también incluye un ejemplo de una dispersión en la que el poliol base contiene principalmente grupos hidroxilo secundarios y la trietanolamina se usa como reactivo para producir las partículas de poliuretano, pero no proporciona información sobre el tamaño de las partículas o la estabilidad de la dispersión. Estos enfoques no han logrado dar lugar a una producción comercial exitosa de un poliol PIPA en el que el poliol base tenga principalmente grupos hidroxilo secundarios. El documento de patente WO 2014/037558 también incluye un ejemplo de una dispersión PIPA en la que el poliol base contiene 90% de grupos hidroxilo secundarios, pero como el documento de patente EP 776.922 no proporciona información sobre el tamaño de partícula o la estabilidad de la dispersión.

30 El documento de patente US 5.068.280 describe un proceso en el que se prepara una dispersión de poliol PIPA simiente en un poliol base que tiene principalmente grupos hidroxilo primarios, y luego se usa la dispersión de poliol PIPA simiente para preparar una segunda dispersión PIPA. El poliol base en la segunda dispersión PIPA se termina principalmente con grupos hidroxilo secundarios. Este proceso requiere precalentamiento de componentes, adición lenta del poliisocianato y un largo tiempo de reacción, para producir una dispersión que tenga un tamaño de partícula bimodal. El proceso también introduce una cantidad significativa de grupos hidroxilo primarios en el producto final, lo que puede afectar su reactividad de maneras que hacen que el producto sea menos adecuado para la fabricación de espuma en forma de bloque convencional.

35 Lo que se desea es un proceso eficaz y rentable para fabricar polioles PIPA, especialmente polioles PIPA en los que el poliol base tenga grupos hidroxilo predominantemente secundarios. El proceso debería permitir la producción de polioles PIPA altamente estables, en los que las partículas PIPA dispersas sean pequeñas (y, por lo tanto, menos propensas a la sedimentación). Además, el proceso no debe incluir ingredientes que tengan un efecto adverso significativo sobre el procesamiento de los poliuretanos producidos a partir de los polioles PIPA o sobre las propiedades de los poliuretanos (especialmente las espumas de poliuretano flexibles) producidos a partir de los polioles PIPA.

40 La invención, es en un aspecto, un proceso para preparar una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un poliol base, que comprende formar una mezcla agitada de un poliol de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 80 y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula, un estabilizante que es un poliéter funcionalizado basado en un producto de reacción de un poliéter monofuncional, que es un copolímero de óxido de propileno y óxido de etileno que contiene del 60 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 40 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado, y un poliisocianato de partida, en el que el estabilizante no es un poliol de poliadición de poliisocianato (PIPA) y que no es un compuesto de

silicona, y un poliéter polioliol base que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200, y hacer reaccionar el polioliol de bajo peso equivalente con el(los) compuesto(s) de poliisocianato en presencia del poliéter polioliol base, el estabilizante, del 0 al 2,0% en peso de agua en función del peso combinado del agua, polioliol base, polioliol de bajo peso equivalente, estabilizante y compuesto(s) de poliisocianato, para formar la dispersión de partículas de poliadiación de poliisocianato en el polioliol base.

Los autores de la presente solicitud han descubierto sorprendentemente que, al incluir la formación del polioliol PIPA en presencia de un estabilizante y en presencia de, como máximo, pequeñas cantidades de agua, se puede producir de manera fácil y económica, polioles PIPA altamente estables que tengan bajas viscosidades, pequeños tamaños de partículas y excelente estabilidad. No se necesita agua para obtener productos estables de baja viscosidad. Sorprendentemente, las dispersiones PIPA son bastante estables incluso cuando el polioliol base tiene principalmente grupos hidroxilo secundarios. A diferencia de otros productos de polioliol PIPA disponibles en el mercado, los productos de este proceso en los que el polioliol base tiene principalmente grupos hidroxilo secundarios son adecuados para su uso en procesos de formación de poliuretano, tal como la producción de espuma flexible en forma de bloque. Los polioles PIPA se procesan fácilmente para formar poliuretanos que tengan propiedades deseables. Los polioles PIPA son útiles en la fabricación, por ejemplo, de espuma de poliuretano flexible en un proceso de formación de bloques convencional.

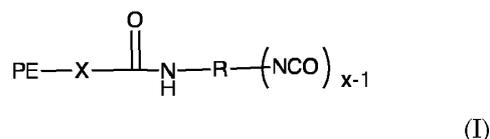
La invención es, en otro aspecto, un proceso para preparar una dispersión de partículas de poliadiación de poliisocianato en un polioliol base, que comprende formar una mezcla agitada de un polioliol de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 80, uno o más compuestos de poliisocianato, un estabilizante, un poliéter polioliol base que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200, y hacer reaccionar el polioliol de bajo peso equivalente con el(los) compuesto(s) de poliisocianato en presencia del poliéter polioliol base y el estabilizante, para formar la dispersión de partículas de poliadiación de poliisocianato en el polioliol base, en donde el estabilizante es un producto de la reacción de un poliéter monofuncional, que es un copolímero de óxido de propileno, y óxido de etileno que contiene del 60 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 40 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado, y un poliisocianato de partida e incluye uno o más compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados que tienen al menos un segmento de poliéter con un peso molecular de 200 a 8.000, en donde los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados están terminados en un extremo con uno o más grupos isocianato o con uno o más grupos hidroxilo unidos al poliéter a través de uno o más grupos urea y/o uretano, y además en donde todos o una parte de dichos compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados contienen uno o más grupos biuret, isocianurato, urea o alofonato.

En un tercer aspecto, la invención describe un estabilizante que comprende uno o más compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados que tienen al menos un segmento de poliéter con un peso molecular de 200 a 8.000, en donde el(los) compuesto(s) de poliéter lineales o ramificados funcionalizados están terminados en un extremo con uno o más grupos isocianato o con uno o más grupos hidroxilo unidos al poliéter a través de uno o más grupos urea y/o uretano, en donde todos o una parte de dichos compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados contienen uno o más grupos biuret, isocianurato, urea o alofonato.

En un cuarto aspecto, la invención también describe un proceso para preparar un estabilizante, que comprende hacer reaccionar un compuesto de poliisocianato de partida que tiene de 2 a 6 grupos isocianato por molécula y un peso equivalente de isocianato de hasta 250 con un poliéter monol que tiene un peso molecular de 700 a 6000 en una relación en peso de 10:90 a 90:10 en presencia de un catalizador de trimerización de isocianato para formar una mezcla de producto que contiene uno o más compuestos de isocianurato, en donde los compuestos de isocianurato contienen al menos un segmento de poliéter con un peso molecular de 1.000 a 3.000 y tienen un contenido de isocianato de al menos 1% en peso.

El estabilizante usado en esta invención se caracteriza porque no es un polioliol PIPA previamente formado, ni es un compuesto de silicona.

Un tipo útil de estabilizante es un poliéter funcionalizado basado en un producto de la reacción de un poliéter y un poliisocianato de partida. El poliéter funcionalizado en algunas realizaciones se termina en un extremo (y sólo en un extremo) con uno o más grupos isocianato. Como tal, el poliéter funcionalizado en dichas realizaciones contienen un segmento de poliéter con un peso molecular de 200 a 8.000, protegido en un extremo con uno o más grupos isocianato. Dicho poliéter funcionalizado se puede representar mediante la Estructura I:



donde R representa el residuo, después de la eliminación de grupos isocianato, de un poliisocianato de partida que tiene la estructura R-(NCO)_x; x representa el número de grupos isocianato en el poliisocianato de partida, siendo típicamente un número de 2 a 6; PE representa una cadena de poliéter que tiene un peso molecular de 200 a 8.000, y X es -O- o -NH-. El grupo PE en la estructura I carece preferiblemente de grupos hidroxilo, amino primario y amino

secundario.

El poliéter funcionalizado que se muestra en la Estructura I se puede preparar en una reacción de un poliisocianato de partida con un poliéter monofuncional. El poliéter monofuncional tiene un peso molecular de 200 a 8.000 y contiene un grupo reactivo con isocianato por molécula. El grupo reactivo con isocianato puede ser, por ejemplo, un grupo hidroxilo, un grupo amino primario o secundario, un grupo tiol o un grupo epoxi. El poliéter es preferiblemente un poliéter monol o poliéter monoamina. El poliéter monofuncional tiene preferiblemente un peso molecular de 400 a 6.000, más preferiblemente de 600 a 4.000, aún más preferiblemente de 700 a 3.000 y en algunas realizaciones de 1.000 a 3.000. Se prefieren los poliéter monoles. El poliéter puede ser lineal o ramificado, pero se prefieren los poliéteres lineales.

El poliéter monofuncional es preferiblemente un copolímero de óxido de propileno y óxido de etileno que contiene del 60 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 40 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado (ignorando el peso de cualquier compuesto iniciador). La selección de los monómeros se hace generalmente de modo que el estabilizante producido a partir del poliéter monofuncional sea soluble en el poliol base usado para producir un poliol PIPA. El poliéter monofuncional lo más preferiblemente es un copolímero de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Un copolímero más preferido contiene del 75 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 25 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado. Un copolímero aún más preferido contiene del 85 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 15 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado.

El poliéter monofuncional se puede preparar polimerizando el éter cíclico en presencia de un compuesto iniciador monofuncional. El compuesto iniciador es preferiblemente un alcohol tal como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-hexanol, fenol, y alcohol bencílico. La polimerización generalmente se cataliza; Entre los catalizadores útiles se encuentran compuestos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos. Los compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos útiles incluyen hidróxidos de metales alcalinos o hidróxidos de tierras alcalinas tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, e hidróxido de calcio, así como los llamados catalizadores de cianuro de doble metal (DMC). La polimerización forma un monol. El monol se puede convertir en una monoamina mediante aminación reductora, protegiendo terminalmente con un diisocianato y luego hidrolizando el grupo isocianato restante para formar un grupo amino, o mediante otros métodos. Los grupos epoxi pueden introducirse protegiendo terminalmente con un compuesto de diepóxido.

También es posible producir un poliéter monol de partida polimerizando el éter cíclico en un iniciador polifuncional para producir un poliol, y luego protegiendo terminalmente todos los grupos alcohol excepto uno. La protección puede realizarse mediante reacción con, por ejemplo, un monoisocianato, un ácido carboxílico o un éster alquílico (preferiblemente metilo) de ácido carboxílico.

Cuando el poliéter se polimeriza en presencia de compuestos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, los residuos de catalizador pueden quedar en el producto. En este caso, esos residuos pueden funcionar como catalizadores de trimerización de isocianato cuando posteriormente se produce un estabilizante. Alternativamente, esos residuos pueden eliminarse utilizando métodos bien conocidos.

El compuesto de poliisocianato usado para preparar el poliéter funcionalizado tiene preferiblemente un peso equivalente de isocianato de hasta 300, más preferiblemente de hasta 250, aún más preferiblemente de hasta 175 y en algunas realizaciones de 50 a 175. Los ejemplos de poliisocianatos útiles para preparar el poliéter funcionalizado incluyen m-fenilendiisocianato, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotolueno diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluidos los isómeros cis y/o trans) metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato hidrogenado, difenilmetano-2,4'-diisocianato hidrogenado, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato, 3,3'-dimetildifenil metano-4,4'-diisocianato, 4,4',4'-triiisocianato de trifenilmetano, un polimetileno-poliisocianato (PMDI), tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Preferiblemente, el poliisocianato es difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, PMDI, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato o mezclas de los mismos. El difenilmetano-4,4'-diisocianato, el difenilmetano-2,4'-diisocianato y sus mezclas se denominan genéricamente MDI, y todos pueden usarse. El tolueno-2,4-diisocianato, el tolueno-2,6-diisocianato y sus mezclas se denominan genéricamente TDI, y todos pueden usarse.

Se usa suficiente poliisocianato para consumir los grupos funcionales del poliéter monofuncional. Se puede usar un exceso sobre esa cantidad, en cuyo caso el producto incluirá una mezcla de un poliéter funcionalizado como en la Estructura I y poliisocianato de partida sin reaccionar. En algunas realizaciones, la relación en peso de poliisocianato con respecto a poliéter monofuncional puede ser, por ejemplo, de 10:90 a 90:10, siempre que se use al menos un mol de poliisocianato por mol de poliéter monofuncional. Una relación en peso preferida es de al menos 15:85 o de al menos 20:80, hasta 75:25, hasta 60:40 o hasta 50:50.

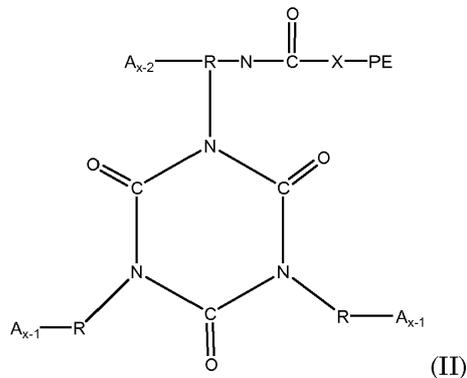
Un poliéter funcionalizado terminado en isocianato de acuerdo con la Estructura I es en sí mismo un estabilizante eficaz para producir una dispersión PIPA estable. Se obtiene una estabilidad de dispersión especialmente buena

5 cuando una parte del poliéter funcionalizado se modifica para que contenga uno o más grupos biuret, isocianurato, urea o alofonato, como se describe más detalladamente a continuación. Sorprendentemente, las dispersiones PIPA son bastante estables incluso cuando el poliol base tiene principalmente grupos hidroxilo secundarios. A diferencia de otros productos de poliol PIPA disponibles comercialmente, el producto de dichas realizaciones de este proceso, en virtud de tener principalmente grupos hidroxilo secundarios, es adecuado para su uso en procesos de formación de poliuretano tal como la producción de espuma flexible en forma de bloque. Los polioles PIPA se procesan fácilmente para formar poliuretanos que tienen propiedades deseables. Los polioles PIPA son útiles para fabricar, por ejemplo, espuma de poliuretano flexible en un proceso de planchado.

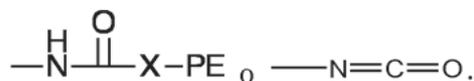
10 Las especies que contienen biuret, urea y/o alofonato pueden formarse por reacción de una molécula de prepolímero funcionalizada de acuerdo con la Estructura I con agua y otra molécula de prepolímero o una molécula de compuesto de poliisocianato de partida sin reaccionar. Esto produce un compuesto que tiene uno o más enlaces de biuret, urea y/o alofonato y al menos una (y preferiblemente al menos dos) cadenas de poliéter que tienen un peso molecular correspondiente al del poliéter monofuncional. La reacción con agua se puede realizar simultáneamente a la formación de la estructura funcionalizada de poliéter, o posteriormente. La cantidad de agua puede ser, por ejemplo, de 0,05 a 15 1 parte en peso por 100 partes en peso de poliéter monol o monoamina. La cantidad de agua y la extensión de la reacción de formación de biuret, urea y/o alofonato es de manera que el producto contenga al menos 1 por ciento en peso de grupos isocianato. El contenido de isocianato en dichas realizaciones puede ser del 10 al 75% del que se espera obtener de la reacción de poliéter monol o monoamina y poliisocianato solo, como se describe a continuación.

20 Alternativamente, se pueden formar estabilizantes que contienen biuret, urea y/o alofonato haciendo reaccionar primero el poliisocianato de partida con agua para introducir los grupos biuret, urea y/o alofonato, y luego haciendo reaccionar el material resultante con el poliéter monofuncional. El contenido de isocianato en algunas de estas realizaciones es del 10 al 75% del que se espera obtener de la reacción del poliéter monofuncional y el poliisocianato solo, como se describe a continuación.

25 Los poliéteres funcionalizados que contienen uno o más grupos isocianurato representan el producto de reacción de tres o más compuestos de isocianato, al menos uno de los cuales se establece en la Estructura I anterior, para formar un compuesto que tiene uno o más grupos isocianurato. Los grupos isocianurato son estructuras cíclicas que tienen átomos alternos de carbono y nitrógeno en el anillo, formados por la reacción de tres grupos isocianato. Los poliéteres funcionalizados que contienen isocianuratos se pueden representar mediante la estructura (II):



30 donde cada R, PE, X y x son como se definen con respecto a la Estructura I, y cada A es independientemente



Preferiblemente, cada x es un número de 2 a 6 que representa el número de grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato de partida, y PE representa una cadena de poliéter de peso molecular de 700 a 8.000.

35 Los grupos isocianurato pueden formarse antes, simultáneamente o después de la reacción del poliéter monofuncional y el poliisocianato para formar el poliéter funcionalizado de la Estructura I. Esta reacción de trimerización se realiza convenientemente en presencia de un catalizador de trimerización.

40 En realizaciones en las que la reacción del poliéter monofuncional con el poliisocianato se realiza simultáneamente a la reacción de trimerización, el poliéter monofuncional y el poliisocianato se combinan con un catalizador de trimerización y se deja reaccionar en una etapa. Generalmente se prefiere calentar la mezcla para provocar la formación de isocianurato. Una temperatura de calentamiento hasta un intervalo de 40 a 160 °C, preferiblemente de 40 a 100 °C es generalmente suficiente. Se puede incluir un catalizador de uretano además del catalizador de trimerización, para provocar la reacción del poliéter monofuncional con los grupos isocianato.

La reacción continúa hasta que el poliéter monofuncional haya reaccionado completamente y una parte de los grupos

isocianato restantes se haya trimerizado para formar isocianuratos. Si la reacción continúa hasta que se consuman todos los grupos isocianato, generalmente se forma un polímero intratable de alto peso molecular. Por este motivo, la reacción debe suspenderse antes de que el contenido de isocianato se reduzca a menos del 1% en peso. Se prefiere continuar la reacción hasta que el contenido de isocianato se encuentre dentro del intervalo de 1,5 a 35% en peso. Es más preferible continuar la reacción hasta que el contenido de isocianato se encuentre dentro del intervalo de 2 a 30% en peso. En algunas realizaciones, el contenido de isocianato de la mezcla del producto es del 3 al 30%, del 3 al 20% o del 3 al 15%. El contenido de isocianato en algunas realizaciones es del 10 al 75% del esperado de la reacción de poliéter monofuncional y poliisocianato solo, como se describe a continuación.

Es más preferible continuar la reacción de formación del estabilizante hasta que el contenido de isocianato sea del 10 al 75% del que se espera obtener de la reacción del poliéter monofuncional y el poliisocianato solo (es decir, sin consumo de grupos isocianato para formar isocianuratos, biruets, ureas y/o alofonatos), pero no menos del 1% en peso del producto. El contenido de isocianato esperado (en porcentaje en peso) obtenido de la reacción del poliéter monofuncional y el poliisocianato se puede calcular como:

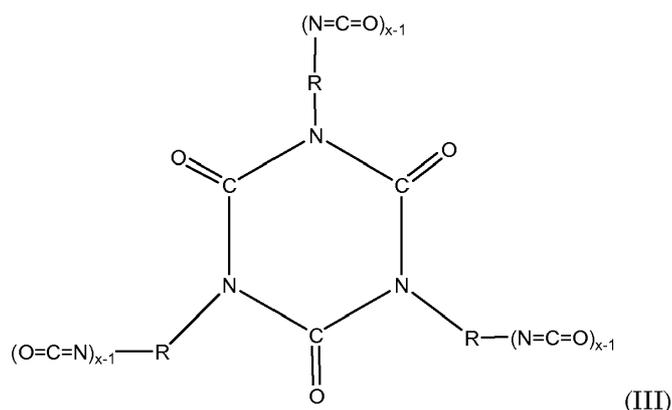
$$\%NCO = \frac{(Eq_{iso} - Eq_{monol})X42}{Wt_{iso} + Wt_{monol}}$$

en donde Eq_{iso} representa el número de equivalentes de grupos isocianato introducidos en la reacción, Eq_{monol} representa el número de equivalentes de poliéter monofuncional introducido en la reacción, Wt_{iso} representa el peso del uno o más compuestos de poliisocianato y Wt_{monol} representa el peso de los compuestos de poliéter monofuncionales.

El producto formado en el método de una sola etapa es típicamente una mezcla de materiales. Entre los productos de reacción hay un compuesto de isocianurato sustituido con una o más cadenas de poliéter. Las cadenas de poliéter corresponden a la parte de poliéter del monol o monoamina, y se cree que están unidas al anillo de isocianurato a través de enlaces de uretano o urea al residuo del compuesto de isocianato, como se muestra en la Estructura II anterior.

El número de cadenas de poliéter en un compuesto que contiene isocianurato como se describió anteriormente puede ser tan reducido como de uno, o hasta $3(x-1)$ en la Estructura I. Sin embargo, se cree que en la mayoría de los casos el número de cadenas de poliéter será, en promedio, significativamente inferior a $3(x-1)$. En dichos casos, el producto obtenido en la reacción contendrá especies de acuerdo con la Estructura I anterior, en la que al menos algunos de los grupos A son $-N=C=O$.

El producto de la reacción puede contener varios otros productos de reacción y/o materiales de partida sin reaccionar, tales como, por ejemplo, cierta cantidad de compuesto de poliisocianato sin reaccionar; especies trimerizadas que no contienen grupos poliéter, tales como los compuestos de isocianurato que tienen la estructura (III):



en donde x y R son como se describió anteriormente, además de moléculas terminadas en isocianato tales como las que tienen la Estructura I anterior. Si hay agua presente durante la reacción de trimerización, las especies que contienen biuret, urea y/o alofonato, como se describió anteriormente, también pueden formarse y estar presentes en la mezcla del producto.

Las cantidades relativas de estas diversas especies dependerán principalmente de las cantidades relativas de poliéter monol o monoamina y poliisocianato utilizadas, la medida en la que se continúa la reacción de trimerización y la presencia de agua, si la hay. En general, una mayor proporción de poliisocianato en los materiales de partida favorece la producción de una mezcla que contiene más poliisocianato sin reaccionar y/o más especies trimerizadas que no contienen grupos poliéter (así como un número promedio menor de grupos poliéter en los compuestos con la Estructura II). Continuando la reacción (es decir, reducir el contenido de isocianato del producto) da lugar a más especies trimerizadas, menos poliisocianato sin reaccionar y menos productos de reacción no trimerizados del

poliisocianato de partida y el poliéter monol.

La reacción para formar un poliéter funcionalizado que contiene isocianurato también puede realizarse secuencialmente haciendo reaccionar primero el poliisocianato con el poliéter monofuncional, y luego realizando la reacción de trimerización. Esto puede dar como resultado un producto más definido. En esta variación del proceso, el poliéter monofuncional y el poliisocianato se dejan reaccionar hasta que se consuman los grupos hidroxilo o amino del poliéter. Se agrega un catalizador de trimerización, y la reacción se continúa en las condiciones descritas anteriormente. Como antes, se prefiere suspender la reacción antes de que el contenido de isocianato se reduzca por debajo del 1% en peso (correspondiente a un peso equivalente de isocianato de 4.200). Es más preferible reducir el contenido de isocianato en una cantidad del 10 al 75% del contenido de isocianato que se obtendría en ausencia de cualquier trimerización, es decir, si la única reacción que tuvo lugar fue la producida entre el poliéter monofuncional y el poliisocianato. El producto del proceso de dos etapas incluye compuestos que contienen un isocianurato y uno o más grupos de poliéter, tales como los que concuerdan con la Estructura II anterior, y también puede contener especies correspondientes a las estructuras I y III, así como cierta cantidad de compuesto de poliisocianato sin reaccionar.

Por supuesto, pueden usarse variaciones de cualquiera de los procesos anteriores.

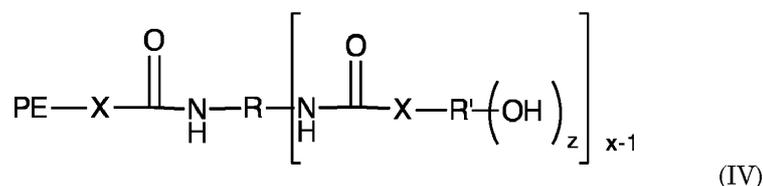
En cualquiera de los procesos anteriores, se prefiere continuar la reacción hasta que el contenido de isocianato se encuentre dentro del intervalo de 1,5 a 35% en peso. Es más preferible continuar la reacción hasta que el contenido de isocianato se encuentre dentro del intervalo de 2 a 30% en peso. En algunas realizaciones, el contenido de isocianato de la mezcla del producto es del 3 al 30%, del 3 al 20% o del 3 al 15%.

Los catalizadores de trimerización de isocianato útiles incluyen bases fuertes tales como fenolatos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos, y sales de amonio cuaternario. Entre los catalizadores de trimerización de metales alcalinos se encuentran p-nonilfenolato de sodio, p-octil fenolato de sodio, p-terc-butyl fenolato de sodio, formiato de sodio, acetato de sodio, propionato de sodio, butirato de sodio, 2-etilhexanoato de sodio, sal N-[(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil]-N-metil-monosódica de glicina, p-nonilfenolato de potasio, p-octil fenolato de potasio, p-terc-butyl fenolato de potasio, formiato de potasio, acetato de potasio, propionato de potasio, butirato de potasio, 2-etilhexanoato, sal N-[(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil]-N-metil- monopotásica de glicina, p-nonilfenolato de cesio, p-octil-fenolato de cesio, terc-butylfenolato de cesio, formiato de cesio, acetato de cesio, propionato de cesio, butirato de cesio, 2-etilhexanoato de cesio y sal N-[(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil]-N-metil-monocésica de glicina. Entre las sales de amonio útiles se encuentran el 2-etilhexanoato de (2-hidroxipropil)trimetilamonio y el formiato de (2-hidroxipropil)trimetilamonio. Los compuestos tales como N,N',N"-tris (3-dimetilaminopropil)hexahidro-s-triazina o aminofenoles también son catalizadores de trimerización útiles. Las sales de imidazolio o imidazolinio también se pueden usar como catalizadores de trimerización, tal como acetato de 1-etil, 2-metil-imidazolio, acetato de 1,3-di-terc-butyl-imidazolinio, acetato de 1,3-diadamantil-imidazolio, acetato de 1,3-diisopropil-imidazolio, acetato de 1,3-di-terc-butyl-imidazolio, acetato de 1-butyl-3-metilimidazolio, y otros descritos en el documento de patente US 2011/0201709 A1. Generalmente, se prefieren los compuestos de metales alcalinos y de amonio.

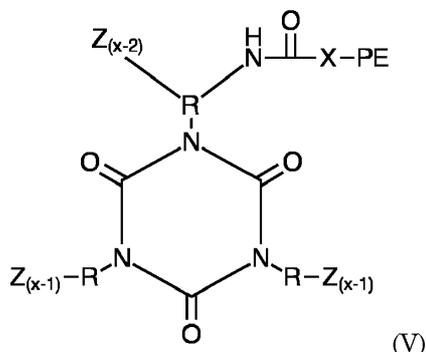
Cuando el poliéter monofuncional se prepara usando un catalizador de hidróxido de metal alcalino, los residuos de catalizador presentes en el poliéter monol pueden servir como catalizador de trimerización de isocianato.

El producto obtenido a partir de cualquiera de los procesos anteriores incluye especies que contienen grupos isocianato. Cuando el producto (o las especies que contienen isocianato del mismo) se usa como estabilizante para preparar un poliol PIPA, los grupos isocianato pueden reaccionar con el poliol de bajo peso equivalente para injertar las especies que contienen isocianato en las partículas PIPA que se producen. Cuando el producto tiene un alto contenido de isocianato, tal como del 15 al 30%, éste tiende a contener cantidades significativas de compuestos de poliisocianato de partida sin reaccionar. Cuando el producto contiene compuestos de poliisocianato de partida sin reaccionar, puede usarse como el estabilizante y como todo o parte del compuesto de poliisocianato en el proceso de formación de los polioles PIPA.

Los grupos isocianato de los poliéteres funcionalizados anteriores (incluidos los que contienen grupos biuret, urea, alofonato y/o isocianurato) pueden protegerse terminalmente con un compuesto que reemplaza los grupos isocianato con uno o más grupos reactivos con isocianato. Dicho compuesto de protección puede ser, por ejemplo, un poliol o aminoalcohol, cada uno de los cuales reemplaza los grupos isocianato con grupos hidroxilo. Los grupos reactivos con isocianato están unidos al segmento de poliéter del poliéter funcionalizado a través de uno o más grupos de urea y/o uretano. Un poliéter funcionalizado terminado en hidroxilo de este tipo puede tener una estructura que concuerda con la Estructura IV:

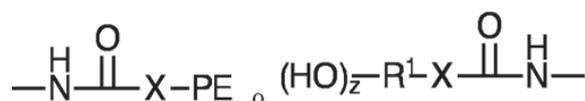


en el que PE, X, y R son como se definieron anteriormente, z es un número de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 2, y R' es el residuo, después de la eliminación de un grupo hidroxilo y/o amino del poliol de protección o aminoalcohol. Un compuesto que contiene isocianurato terminalmente protegido que tiene grupos hidroxilo puede tener una estructura que concuerda con la Estructura V:

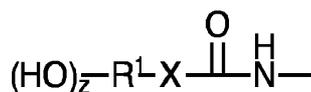


5

en donde X, R, PE y x son como se describieron anteriormente, y cada Z es



en donde R¹ es el residuo del agente de protección de poliol, z es de 1 a 5, preferiblemente 1 o 2, y X es como se definió anteriormente, y siempre que al menos un Z sea



10

El poliol o aminoalcohol preferido usado como agente de protección tiene adecuadamente un peso equivalente de hidroxilo de hasta 399, más preferiblemente de hasta 150 y especialmente de hasta 80, y contiene adecuadamente de 2 a 6 grupos hidroxilo y cero o un grupo amino primario o secundario. Los ejemplos incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propano-diol, 1,2-propano-diol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritritol, eritritol, sacarosa, dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina y diisopropanolamina. Se prefieren los aminoalcoholes tales como la trietanolamina. Se pueden usar mezclas de dos o más de los anteriores.

15

Si el poliéter funcionalizado contiene grupos hidroxilo, se puede combinar con el poliol de bajo peso equivalente y la combinación resultante se puede introducir en el proceso de formación de poliolses PIPA. Alternativamente, dicho poliéter funcionalizado que contiene hidroxilo se puede combinar con el poliol base por separado del poliol de bajo peso equivalente, en cualquier orden o simultáneamente.

20

Los estabilizantes descritos anteriormente se usan en un proceso para producir poliolses de poliadición de poliisocianato (PIPA). Dicho proceso generalmente implica formar una mezcla agitada de un poliol de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 80, uno o más compuestos de poliisocianato, un estabilizante (o una mezcla de producto que contiene un estabilizante como se describió anteriormente) y un poliéter poliol base que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200, y hacer reaccionar el poliol de bajo peso equivalente con el compuesto o compuestos de poliisocianato en presencia del poliéter poliol base y el compuesto estabilizante para formar la dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en el poliol base.

25

En ciertos aspectos de la invención, el poliol PIPA se prepara en presencia de 0 a 2 partes, preferiblemente de 0 a 0,5 partes, de agua, en función del peso combinado del agua, poliol base, poliol de bajo peso equivalente, estabilizante y el compuesto o compuestos de poliisocianato). La cantidad de agua es más preferiblemente de 0 a 0,15 partes. Esta agua, cuando está presente, típicamente se transporta al proceso como una impureza en el(los) poliol(es) base, que como productos industriales típicamente contienen de 0,01 a 0,25% en peso de agua. Se prefiere no agregar agua además de la transportada al proceso con el(los) poliol(es) base.

30

El poliéter poliol base usado como material de partida en esta invención tiene una funcionalidad nominal de al menos 2,0. Por funcionalidad "nominal" se entiende el número promedio de hidrógenos oxialquilables por molécula de los iniciadores utilizados en la preparación del poliol base. La funcionalidad nominal es preferiblemente de al menos 2,5 y más preferiblemente de al menos 3,0. Puede ser tan alta como de 6,0, pero más preferiblemente no es superior a 4,0.

35

Los grupos hidroxilo del poliéter poliol base pueden ser hidroxilos primarios o secundarios, o alguna mezcla de ambos. Una ventaja de la invención es que el estabilizante funciona muy eficazmente incluso cuando el poliéter poliol base

40

contiene principalmente grupos hidroxilo secundarios. Este resultado es bastante sorprendente porque los polioles PIPA no se han producido previamente con éxito a escala comercial utilizando un poliol base que tiene principalmente grupos hidroxilo secundarios. Por consiguiente, en algunas realizaciones, al menos el 75% de los grupos hidroxilo del poliol base son hidroxilos secundarios. Al menos el 85%, al menos el 92%, al menos el 95% o al menos el 98% de los grupos hidroxilo pueden ser hidroxilos secundarios. Por el contrario, no más del 25%, no más del 15%, no más del 8%, no más del 5% o no más del 2% de los grupos hidroxilo del poliol base pueden ser hidroxilos primarios.

El poliol base es preferiblemente un homopolímero o copolímero de óxido de propileno. Los homopolímeros de óxido de propileno típicamente contienen proporciones muy pequeñas, si las hay, de grupos hidroxilo primarios, típicamente, del 0 al 8% de los grupos hidroxilo son primarios, y en algunos casos del 0 al 2% de los grupos hidroxilo son primarios. La selección del catalizador puede afectar el número de grupos hidroxilo primarios presentes. Por ejemplo, típicamente menos del 2% de los grupos hidroxilo de los homopolímeros de óxido de propileno preparados con catalizadores de metales alcalinos son primarios, mientras que hasta el 8% de los grupos hidroxilo de un homopolímero de óxido de propileno preparados usando un complejo de catalizador de cianuro de metal doble a menudo puede ser primario.

Los copolímeros útiles de óxido de propileno incluyen copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno, en los que el copolímero contiene una baja proporción de grupos hidroxilo primarios como se describió anteriormente. Estos se preparan polimerizando una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno. La mezcla contiene preferiblemente al menos 80% en peso de óxido de propileno y no más de 20% de óxido de etileno. Una mezcla más preferida contiene de 85 a 99,5% en peso de óxido de propileno y de 0,5 a 15% en peso de óxido de etileno.

Otro copolímero útil de óxido de propileno es un copolímero de bloques que contiene uno o más bloques internos de óxido de etileno polimerizado y bloques terminales de óxido de propileno polimerizado, una vez más, siempre que el copolímero contenga una proporción de grupos hidroxilo primarios como se describió anteriormente. El bloque o bloques de óxido de etileno pueden en el agregado constituir del 0,5 al 30% del peso del copolímero, aunque un peso preferido del bloque o bloques es del 0,5 al 20% del peso total del copolímero.

El poliol base se puede preparar polimerizando el óxido u óxidos en presencia de un compuesto iniciador o una mezcla de compuestos iniciadores. Si se usa un solo compuesto iniciador, ese compuesto contiene al menos dos átomos de hidrógeno oxialquilables. Los grupos hidroxilo, los grupos amina primaria, los grupos amina secundaria y los grupos tiol son ejemplos de grupos que contienen átomos de hidrógeno oxialquilables. Los grupos de aminas primarias contienen cada uno dos hidrógenos oxialquilables. Los ejemplos de compuestos iniciadores son agua, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, ciclohexanodimetanol, metilamina, etilamina, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, eritritol, sacarosa, sorbitol, manitol, dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, etilendiamina, tolueno diamina y 1,2-propano diamina. Se pueden usar mezclas de dos o más de los iniciadores anteriores.

El poliol base también puede ser una mezcla de poliéter-polioles, preparado cada uno por separado usando un iniciador diferente, y cada uno con un peso equivalente de hidroxilo como se describe a continuación, que luego se mezclan para formar una mezcla que tiene una funcionalidad promedio como se describió anteriormente.

El peso equivalente de hidroxilo del poliol base es de al menos 200, y puede ser tan alto como de 6.000. Un peso equivalente de hidroxilo preferido es de 360 a 3.000, un peso equivalente más preferido es de 500 a 2.000 y un peso equivalente especialmente preferido es de 900 a 1.350. Si el poliol base es una mezcla de dos o más polioles de poliéter preparados por separado, cada uno de los polioles preparados por separado debe tener pesos equivalentes de hidroxilo dentro de estos intervalos.

Un poliol base especialmente preferido es un homopolímero de poli(óxido de propileno) nominalmente trifuncional o un copolímero aleatorio nominalmente trifuncional de 80 a 99,5% en peso de óxido de propileno y de 0,5 a 20% en peso de óxido de etileno, teniendo en cada caso un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2.000, especialmente de 900 a 1.350, en el que de 92 a 100%, más preferiblemente de 98 a 100%, de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios, o una mezcla de dos o más de estos polioles.

Los poliisocianatos útiles incluyen los descritos anteriormente con respecto a la preparación del estabilizante.

El poliol de bajo peso equivalente usado para hacer el poliol PIPA tiene un peso equivalente de hasta 80, preferiblemente de hasta 75. Tiene de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 3, grupos hidroxilo por molécula. Se prefiere que contenga al menos dos grupos hidroxilo primarios (y opcionalmente uno o más grupos hidroxilo secundarios también), y/o sea un aminoalcohol. Preferiblemente tiene baja miscibilidad en el poliol base, de modo que, en las cantidades relativas utilizadas en el proceso, el poliol de bajo peso equivalente se dispersa en el poliol base en forma de pequeñas gotas. Los compuestos de aminoalcohol son tipos preferidos. Los polioles específicos de bajo peso equivalente incluyen los descritos anteriormente como agente de protección para preparar un estabilizante o una mezcla de estabilizantes protegidos terminalmente con hidroxilo. La trietanolamina es un poliol de bajo peso equivalente altamente preferido, y puede usarse solo o como una mezcla con uno o más de los anteriores. Esta mezcla puede contener, por ejemplo, de 75 a 99,9% en peso de trietanolamina.

El orden de adición de poliol base, poliisocianato, poliol de bajo peso equivalente y estabilizante generalmente no es crítico, siempre que la reacción del poliol de bajo peso equivalente con el poliisocianato se produzca en presencia del poliol

base y el estabilizante. Si el estabilizante contiene grupos isocianato o se agrega como una mezcla con uno o más de otros compuestos que contienen isocianato, se puede combinar con el poliisocianato (si se necesita poliisocianato adicional) y la combinación resultante se introduce en el proceso de formación de polioliol PIPA. Alternativamente, el estabilizante se puede introducir por separado del poliisocianato, en cualquier orden o simultáneamente. El polioliol de bajo peso equivalente puede introducirse antes, simultáneamente o después de un estabilizante que contiene isocianato y poliisocianato adicional (si lo hay). Sin embargo, si se agrega después de las especies que contienen isocianato, se prefiere no agregar el catalizador de uretano hasta que se agregue el polioliol de bajo peso equivalente, para evitar la reacción prematura del polioliol base con los isocianatos.

También es posible introducir el polioliol de bajo peso equivalente y el compuesto de poliisocianato simultáneamente, tal como a través de un cabezal de mezcla, en cuyo caso el estabilizante o la mezcla se puede agregar al polioliol base de antemano o simultáneamente con el polioliol de bajo peso equivalente y el poliisocianato (incluida una mezcla con cualquiera).

Las cantidades de estabilizante, poliisocianato adicional (incluido cualquier poliisocianato de partida sin reaccionar utilizado para preparar el estabilizante que queda en el estabilizante), polioliol de bajo peso equivalente y cualquier polioliol PIPA simiente opcional (como se describe a continuación) preferiblemente se seleccionan juntos para proporcionar un contenido de sólidos de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 5 a 30% en peso y más preferiblemente de 8 a 25% en peso y especialmente de 8 a 15% en peso. El contenido de sólidos se refiere al peso de las partículas de polioliol PIPA como un porcentaje del peso total de la dispersión. Para los fines de esta invención, el peso de las partículas de polioliol PIPA es un peso calculado, igual al peso combinado de (a) los poliisocianatos utilizados para preparar el estabilizante, (incluido cualquier poliisocianato de partida sin reaccionar utilizado para preparar el estabilizante que queda en, y es agregado con, el estabilizante), (b) poliisocianatos adicionales introducidos en el proceso de formación de polioliol PIPA, (c) el polioliol de bajo peso equivalente y (d) las partículas de polioliol PIPA simiente, si las hay. El peso de los poliisocianatos utilizados en la preparación del estabilizante se toma como el peso del estabilizante multiplicado por el porcentaje en peso de compuestos de poliisocianato utilizados en la reacción de formación del estabilizante.

Además, las cantidades de estabilizante, compuesto de poliisocianato adicional y polioliol de bajo peso equivalente se seleccionan preferiblemente juntos para proporcionar de 0,5 a 2, preferiblemente de 0,65 a 1,5 grupos isocianato por grupo hidroxilo proporcionados por el polioliol de bajo peso equivalente.

Como se mencionó anteriormente, en los casos en que el estabilizante se proporciona como una mezcla que contiene una gran cantidad de poliisocianato de partida sin reaccionar, puede no ser necesario proporcionar un compuesto de poliisocianato adicional en el proceso de formación de polioliol PIPA.

La cantidad de estabilizante en algunas realizaciones es de 0,1 a 15 partes en peso, por 100 partes en peso de polioliol base. Una cantidad inferior preferida es de al menos 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso de polioliol base. Una cantidad superior preferida es de 10 partes en peso, siendo una cantidad superior especialmente preferida de 5 o 2,5 partes en peso, por 100 partes de polioliol base.

La cantidad de polioliol de bajo peso equivalente es preferiblemente suficiente para consumir los grupos isocianato proporcionados a la mezcla de reacción. No es necesario un gran exceso de polioliol de bajo peso equivalente, y por este motivo se prefiere agregar no más de 2 equivalentes del mismo, por equivalente de grupos isocianato. Una cantidad especialmente preferida es de 1,05 a 1,75 o de 1,3 a 1,6 equivalentes del polioliol de bajo peso equivalente, por equivalente de grupos isocianato.

En términos de peso, se usan típicamente de 1 a 50 partes del polioliol de bajo peso equivalente, por 100 partes en peso de polioliol base, aunque esto variará según la cantidad de grupos isocianato presentes en la mezcla formada en la etapa (a) del proceso y cualquier o cualesquiera poliisocianato(s) adicional(es) añadido(s) a dicha mezcla. Una cantidad preferida es de al menos 2 partes, más preferiblemente de al menos 3 partes, por 100 partes en peso de polioliol base. Una cantidad superior preferida es hasta 20 partes, más preferiblemente de hasta 15 partes en peso, por 100 partes en peso del polioliol base. En algunas realizaciones específicas, se usan de 3 a 10 o de 3 a 7 partes en peso, por 100 partes en peso de polioliol base.

La cantidad de poliisocianato adicional puede ser, por ejemplo, de 0 a 50 partes en peso, por 100 partes en peso de polioliol base. Una cantidad preferida es de al menos 2 partes, más preferiblemente de al menos 3 partes, por 100 partes en peso de polioliol base. Una cantidad superior preferida es de hasta 20 partes, más preferiblemente de hasta 15 partes en peso, por 100 partes en peso del polioliol base. En algunas realizaciones específicas, se combinan de 3 a 10 o de 3 a 7 partes en peso, por 100 partes en peso de polioliol base.

La mezcla de materiales se hace reaccionar para formar partículas de poliadiición de poliisocianato (PIPA) dispersas en el polioliol base. Las condiciones para la reacción típicamente incluyen condiciones de agitación y/o flujo turbulento, lo que ayuda a dispersar el polioliol de bajo peso equivalente en gotas hasta el momento en que reacciona con compuestos de isocianato para formar partículas de polímero. Las condiciones de agitación y/o flujo turbulento se pueden proporcionar de cualquier manera conveniente, utilizando cualquier aparato conveniente, tales como diversos tipos de recipientes agitados, dispositivos de mezclado estáticos, dispositivos de mezclado ultrasónicos u otros dispositivos de agitación mecánica. En realizaciones preferidas, el polioliol de bajo peso equivalente se dispersa

para formar gotitas finas, típicamente de menos de 5 µm o incluso de menos de 2 µm de diámetro, en el polioli base o en la mezcla de polioli base y el compuesto de poliisocianato.

La mezcla de polioli base, estabilizante, poliisocianato y polioli de bajo peso equivalente se mantiene preferiblemente bajo condiciones de agitación y/o flujo turbulento hasta que el compuesto reactivo con isocianato de bajo peso equivalente haya reaccionado con grupos isocianato en la mezcla de polioli base para formar partículas de poliadiación de poliisocianato. No es necesario mantener las condiciones de agitación o flujo turbulento hasta que se consuman todos los grupos isocianato, siempre que se mantenga la agitación hasta que se hayan formado las partículas. La formación de partículas se indica mediante una formación visible de una dispersión altamente opaca. Típicamente, las condiciones de agitación y/o flujo turbulento se mantienen hasta que al menos el 50%, preferiblemente al menos el 75% de los grupos isocianato, se haya consumido.

Un catalizador de uretano está típicamente presente para provocar la reacción de formación de polioles PIPA. El catalizador de uretano es un material que cataliza la reacción de un grupo hidroxilo con un grupo isocianato. Los catalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, los de aminas terciarias, amidinas cíclicas, fosfinas terciarias, diversos quelatos metálicos, sales metálicas ácidas, bases fuertes, diversos alcoholatos y fenolatos metálicos y sales metálicas de ácidos orgánicos. Los catalizadores de mayor importancia son los catalizadores de amina terciaria, de amidinas cíclicas y los catalizadores de estaño. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-etilmorfolina, 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 usan mezclas de estos catalizadores de amina terciaria.

Los ejemplos de catalizadores de estaño son cloruro estánico, cloruro de estaño, octoato de estaño, oleato de estaño, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, y otros compuestos de estaño de la fórmula $\text{SnR}_n(\text{O})_{4-n}$, en donde R es alquilo o arilo y n es 0-2. Los catalizadores de estaño generalmente se usan junto con uno o más catalizadores de amina terciaria, si es que se usan. Los catalizadores de estaño tienden a ser catalizadores gelificantes fuertes, por lo que se usan preferiblemente en pequeñas cantidades, si es que se usan. Se ha descubierto que el uso de catalizadores de estaño puede tener un efecto nocivo sobre la estabilidad de la dispersión, especialmente cuando la dispersión se produce a un nivel de sólidos superior al 10%, tal como del 15 al 40%, y especialmente cuando el polioli de bajo peso equivalente es trietanolamina. Además, en algunas jurisdicciones los catalizadores de estaño se enfrentan a regulaciones gubernamentales que pueden limitar su uso. Por lo tanto, se prefiere omitir los catalizadores de estaño, y usar en su lugar uno o más catalizadores de uretano que no contengan estaño.

Los catalizadores se usan típicamente en pequeñas cantidades, por ejemplo, cada catalizador se emplea en una cantidad de 0,0015 a 5% en peso de polioli base.

La reacción de formación de polioles PIPA se puede realizar a una temperatura de, por ejemplo, 0 a 100 °C. Puede ser deseable una temperatura elevada para reducir el tiempo de reacción, pero esto a menudo no es necesario. Si la temperatura es demasiado alta, puede ser más difícil controlar el grado de reacción entre el polioli base y las especies que contienen isocianato, lo que puede dar lugar a una alta viscosidad del producto. Típicamente, el polioli base, el poliisocianato y el catalizador se mezclan mientras los componentes están a una temperatura de 0 a 100 °C, preferiblemente de 10 a 70 °C y más preferiblemente de 20 a 60 °C. La mezcla luego se deja reaccionar. Esto se puede hacer sin aplicar más calor si se desea. La reacción del polioli base y el poliisocianato es exotérmica y puede dar lugar a un aumento de temperatura, incluso si no se aplica calor. Se puede aplicar enfriamiento, si es necesario, para evitar aumentos excesivos de temperatura debido al calor de reacción exotérmica.

La reacción para formar partículas de poliadiación de poliisocianato requiere típicamente de 30 segundos a una hora, aunque esto depende de factores tales como la temperatura. Un tiempo de reacción más preferido es de 1 minuto a 10 minutos, y en realizaciones específicas es de 2 a 7 o de 2 a 5 minutos. Puede requerirse un tiempo algo más largo para que esencialmente todos los grupos isocianato reaccionen.

Un polioli PIPA previamente formado puede incluirse con el polioli base o incluso constituir el polioli base si se desea, además del estabilizante como se describió anteriormente. Si está presente un polioli PIPA previamente formado, se prefiere agregar una cantidad suficiente del polioli PIPA previamente formado para proporcionar de 0,05 a 20 partes en peso de partículas PIPA, por 100 partes en peso de polioli base. La fase continua de polioli de cualquier polioli PIPA de este tipo, se considera como parte del polioli base en esta invención.

El uso de un polioli PIPA previamente formado como todo o parte del polioli base es una forma útil de hacer dispersiones con alto contenido de sólidos. En esencia, esta realización produce un polioli PIPA con alto contenido de sólidos al producir las partículas PIPA en etapas. Se produce un polioli PIPA que tiene un contenido de sólidos de, por ejemplo, del 5 al 20% en peso. Luego, se agrega más estabilizante, más polioli de bajo peso equivalente y, si es necesario, más poliisocianato y se repite la reacción de poliadiación, aumentando el nivel de sólidos de la dispersión. Se ha descubierto que esta es una forma eficaz de hacer dispersiones con alto contenido de sólidos con partículas pequeñas y buena estabilidad. El tamaño de partícula es típicamente más pequeño, y la estabilidad de la dispersión generalmente mejor, en sólidos equivalentes, cuando la dispersión PIPA se realiza en un proceso de múltiples etapas. Este proceso es particularmente útil para preparar dispersiones usando un polioli base en el que el 8% o menos de los grupos hidroxilo

son grupos hidroxilo primarios.

Se pueden incluir otros estabilizantes tales como tensioactivos de silicona en el proceso, pero preferiblemente se omiten.

El proceso para preparar el polioliol PIPA se puede realizar por lotes, en un proceso de semi lotes o de forma continua.

5 Una vez completada la reacción, el polioliol PIPA bruto se puede eliminar o tratar de otro modo para eliminar los materiales no reaccionados y los subproductos de reacción volátiles. La extracción puede realizarse, por ejemplo, aplicando un vacío, preferiblemente acoplado a una temperatura elevada. Se puede burbujear un agente de separación a través del producto para facilitar la eliminación de estos materiales. El filtrado del polioliol PIPA se puede realizar, si se desea, pero una ventaja de esta invención es que los aglomerados grandes e inestables tienden a formarse en cantidades muy pequeñas, lo que hace innecesario el filtrado en muchos casos. Por lo tanto, en algunas realizaciones, se puede omitir una etapa de filtración, y el polioliol PIPA puede usarse sin filtración.

10 El producto es una dispersión de partículas de poliadiición de poliisocianato (PIPA) en el polioliol base. La dispersión puede contener, por ejemplo, de 1 a 50%, de 5 a 30%, de 8 a 25% o de 8 a 15% en peso de las partículas de polioliol dispersas. Para los fines de esta invención, se considera que el peso de las partículas de polioliol dispersas es el peso combinado del poliisocianato y el polioliol de bajo peso equivalente agregado al proceso, incluido el peso del poliisocianato usado en la preparación del estabilizante.

15 Una ventaja de esta invención es que las dispersiones son altamente estables con partículas pequeñas. Las partículas PIPA dispersas tienen típicamente un diámetro de partícula en el intervalo de 0,05 a 20 µm. En realizaciones preferidas, al menos el 90% en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula de 0,05 a 10 µm, y en realizaciones más preferidas, al menos el 90% en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula de 0,05 a 5 µm.

En algunas realizaciones, se produce una distribución bimodal o multimodal de tamaños de partícula.

En todos los casos, puede estar presente una pequeña fracción de aglomerados más grandes de partículas primarias. Sin embargo, estos aglomerados tienden a permanecer dispersos de manera estable en el polioliol base.

25 Se cree que las partículas están estabilizadas al menos parcialmente frente a la sedimentación del estabilizante. En los casos en que el estabilizante es un poliéter funcionalizado como se describió anteriormente, se cree que el estabilizante reacciona adicionalmente con el polioliol o poliisocianato de bajo peso equivalente durante la reacción de formación de los polioliolos PIPA y de ese modo se inserta en las partículas de poliadiición de poliisocianato. Se cree que las cadenas de poliéter que corresponden al residuo de las moléculas de poliéter monol utilizadas para preparar el estabilizante de tipo poliéter funcionalizado son solubles en el polioliol base restante y, por lo tanto, ayudan a mantener las partículas PIPA en suspensión.

En algunas realizaciones, la dispersión tiene una viscosidad de 0,5 a 20 Pa·s a 20 °C. En otras realizaciones, la viscosidad a 20 °C es de 0,75 a 5 Pa·s o de 0,75 a 2,5 Pa·s.

35 En algunas realizaciones, la dispersión presenta un comportamiento tixotrópico. Se cree que el comportamiento tixotrópico se ve favorecido por (1) la presencia de mayores cantidades de grupos isocianurato en el estabilizante y/o (2) el uso de niveles más altos de estabilizante para preparar la dispersión. En realizaciones preferidas, la viscosidad de la dispersión presenta poca o ninguna dependencia al cizallamiento y, por lo tanto, no es tixotrópica.

Una dispersión preparada de acuerdo con la invención es útil en la producción de poliuretanos por reacción con un poliisocianato. Cuando los grupos hidroxilo del polioliol base son principalmente grupos hidroxilo secundarios, la dispersión es útil para producir espuma de poliuretano flexible en bloques.

40 En el proceso de espumado de bloques, la dispersión de la invención se combina con un poliisocianato y se hace reaccionar en presencia de un agente de expansión para formar la espuma. Los materiales de partida mezclados se dispensan en una región, típicamente en un recipiente, en el que reaccionan y se elevan en al menos una dirección (típicamente vertical) sin restricción o con una restricción mínima (tal como el peso de una película de plástico) y se curan para formar la espuma. Los métodos adecuados para preparar espuma de poliuretano en forma de bloque se describen, por ejemplo, en los documentos de patente US 5.582.840 y 4.970.243.

Los poliisocianatos adecuados para su uso en la preparación de espuma de poliuretano flexible en forma de bloque incluyen los descritos anteriormente.

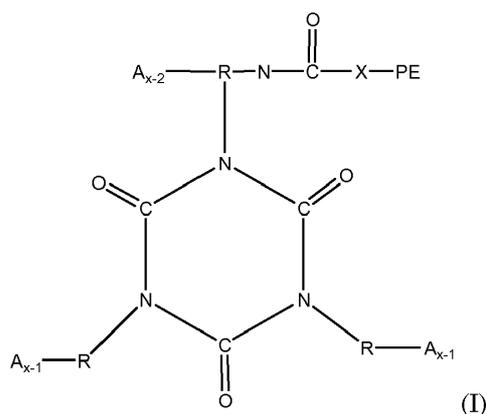
50 Los agentes de expansión adecuados incluyen agentes de expansión físicos (endotérmicos) tales como diversos clorofluorocarbonos, fluorocarbonos, e hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Los agentes de expansión químicos (exotérmicos) que se descomponen o reaccionan en las condiciones de la reacción de formación de poliuretano también son útiles. Con diferencia, el agente de expansión químico más preferido es el agua, que reacciona con los grupos isocianato para liberar dióxido de carbono y formar enlaces de urea. El agua se usa preferiblemente como el único agente de expansión, en cuyo caso de 1 a 7, especialmente de 2,5 a 5, partes en peso de agua se usan típicamente por 100 partes en peso de polioliol de alto peso equivalente. El agua también se puede usar en combinación

con un agente de expansión físico, particularmente, un agente de expansión fluorocarbonado o hidrocarbonado. Además, se puede usar un gas tal como dióxido de carbono, aire, nitrógeno o argón como agente de expansión en un proceso de espumado. El dióxido de carbono también se puede usar como líquido o como fluido supercrítico.

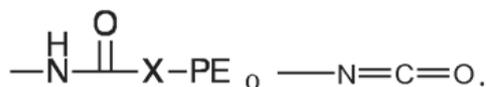
5 Es altamente preferido incluir un tensioactivo estabilizante de espuma en la formulación de espuma. El tensioactivo estabilizante de espuma ayuda a estabilizar las burbujas de gas formadas por el agente de expansión durante el proceso de espumado hasta que el polímero se haya curado. Se puede usar una amplia variedad de tensioactivos de silicona que se usan comúnmente en la fabricación de espumas de poliuretano para producir las espumas con los polioles poliméricos o dispersiones de esta invención. Los ejemplos de dichos tensioactivos de silicona están disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales Tegostab™ (Th. Goldschmidt and Co.), Niax™ (GE Osi Silicones) y Dabco™ (Air Products and Chemicals). Además de los componentes anteriores, la formulación de espuma de poliuretano puede contener varios otros ingredientes opcionales tales como otros polioles, reticuladores, extensores de cadena, abridores de células; rellenos tales como melamina y carbonato de calcio; pigmentos y/o colorantes tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, tintes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de carbono; agentes de refuerzo tales como fibra de vidrio, fibras de carbono, vidrio en escamas, mica, y talco; biocidas; conservantes, antioxidantes, y retardantes de llama.

La presente invención describe las siguientes realizaciones:

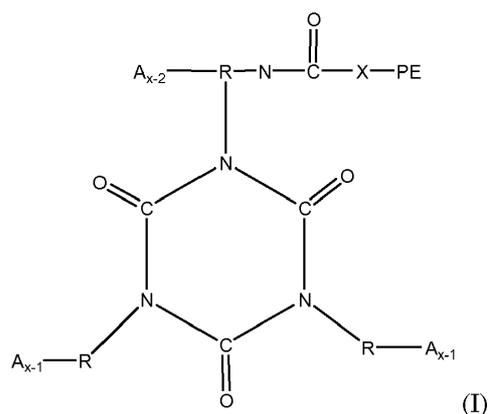
1. Un proceso para preparar una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un polioliol base, que comprende formar una mezcla agitada de un polioliol de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 80 y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula, uno o más compuestos de poliisocianato, un estabilizante que no es un polioliol de poliadición de poliisocianato (PIPA) y que no es un compuesto de silicona, y un poliéter polioliol base que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200, y hacer reaccionar el polioliol de bajo peso equivalente con el compuesto o compuestos de poliisocianato en presencia del poliéter polioliol base, el estabilizante, de 0 a 2,0% en peso de agua en función del peso combinado del agua, polioliol base, polioliol de bajo peso equivalente, estabilizante y compuesto(s) de poliisocianato, para formar la dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en el polioliol base.
2. El proceso de la realización 1, en el que el estabilizante incluye al menos un compuesto de poliéter lineal o ramificado funcionalizado que tiene al menos un segmento de poliéter que tiene un peso molecular de 200 a 8.000, en el que el(los) compuesto(s) de poliéter lineal o ramificado funcionalizado están terminados en un extremo con uno o más grupos isocianato o con uno o más grupos hidroxilo unidos al poliéter a través de uno o más grupos urea y/o uretano, y además en el que todos o una parte de dichos compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados contienen uno o más grupos biuret, isocianurato, urea o alofonato.
3. El proceso de la realización 2, en el que los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados son un producto de la reacción de un poliéter monofuncional que tiene un peso molecular de 700 a 8.000 y un grupo reactivo con isocianato, y un poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato de hasta 300.
4. El proceso de la realización 3, en el que el poliéter monofuncional contiene del 50,5 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 49,5 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno.
5. El proceso de la realización 4, en el que el poliéter monofuncional contiene del 85 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 15 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado.
6. El proceso de la realización 3, 4 o 5, en el que el poliéter monofuncional es un poliéter monol.
7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 3-6, en el que todos o una parte de los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados contienen uno o más grupos isocianurato.
8. El proceso de la realización 7, en el que los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados que contienen uno o más grupos isocianurato tienen estructuras representadas por la Estructura I



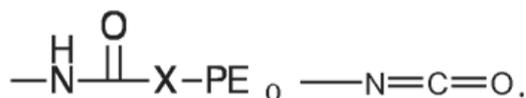
5 donde cada R representa el residuo, después de la eliminación de los grupos isocianato, de un compuesto de poliisocianato de partida que tiene la estructura R-(NCO)_x; cada x es un número del 2 al 6 que representa el número de grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato de partida, PE representa una cadena de poliéter de 700 a 8.000 de peso molecular, cada X es independientemente -O- o -NH-, y cada A es independientemente



9. El proceso de la realización 8, en el que el estabilizante se proporciona como una mezcla que contiene además uno o más de (a) compuesto de poliisocianato de partida sin reaccionar y (b) una o más especies trimerizadas que no contienen ningún grupo poliéter.
10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 3-6, en el que todos o una parte de los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados contienen uno o más grupos biuret, urea o alofonato.
11. Un proceso para preparar una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un poliál base, que comprende formar una mezcla agitada de un poliál de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 80, uno o más compuestos de poliisocianato, un estabilizante, un poliéter poliál base que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200, y hacer reaccionar el poliál de bajo peso equivalente con el(los) compuesto(s) de poliisocianato en presencia del poliéter poliál base y el estabilizante, para formar la dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en el poliál base, en donde el estabilizante incluye uno o más compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados que tienen al menos un segmento de poliéter con un peso molecular de 200 a 8.000, en el que los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados están terminados en un extremo con uno o más grupos isocianato o con uno o más grupos reactivos con isocianato unidos al poliéter a través de uno o más grupos urea y/o uretano, y además en el que todos o una parte de dichos compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados contienen uno o más grupos biuret, isocianurato, urea o alofonato.
12. El proceso de la realización 11, en el que los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados son un producto de la reacción de un poliéter monofuncional que tiene un peso molecular de 700 a 8.000 y un poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato de hasta 300.
13. El proceso de la realización 12, en el que el poliéter monofuncional contiene del 50,5 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 49,5 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado.
14. El proceso de la realización 13, en el que el poliéter monofuncional contiene del 85 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 15 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado.
15. El proceso de la realización 12, 13 o 14, en el que el poliéter monofuncional es un poliéter monol.
16. El proceso de cualquiera de las realizaciones 12-15, en el que la totalidad o una parte de los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados contienen uno o más grupos isocianurato.
17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 12-16, en el que los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados que contienen uno o más grupos isocianurato tienen una estructura representada por

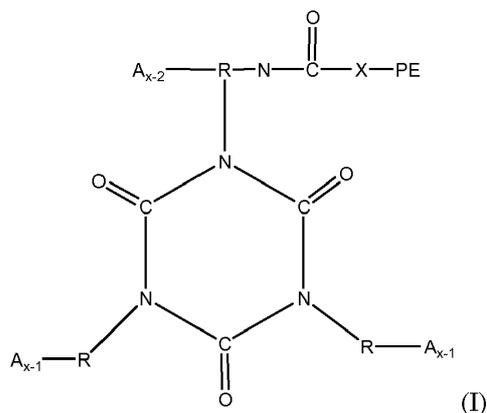


5 donde cada R representa el residuo, después de la eliminación de los grupos isocianato, de un compuesto de poliisocianato de partida que tiene la estructura R-(NCO)_x; cada x es un número del 2 al 6 que representa el número de grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato de partida, PE representa una cadena de poliéter de 700 a 8.000 de peso molecular, cada X es independientemente -O- o -NH-, y cada A es independientemente

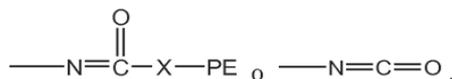


18. El proceso de cualquier realización numerada precedente, en el que el estabilizante contiene del 1 al 35% en peso de grupos isocianato.
19. El proceso de la realización 18, en el que el estabilizante contiene del 3 al 15% en peso de grupos isocianato.
- 10 20. El proceso de cualquier realización numerada precedente, en el que del 92 al 100% de los grupos hidroxilo del poliol base son grupos hidroxilo secundarios.
21. El proceso de cualquier realización numerada precedente, en el que el poliol base tiene un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 6.000.
- 15 22. El proceso de cualquier realización numerada precedente, en el que el poliisocianato incluye diisocianato de tolueno o diisocianato de difenilmetano.
23. El proceso de cualquier realización numerada precedente, en el que el poliol de bajo peso equivalente es un aminoalcohol.
24. El proceso de la realización 23, en donde el aminoalcohol es trietanolamina o una mezcla del 75 al 99,9% en peso de trietanolamina y del 0,1 al 25% en peso de otro poliol de bajo peso equivalente.
- 20 25. Un estabilizante que comprende uno o más compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados, que tienen al menos un segmento de poliéter con un peso molecular de 200 a 8.000 en el que los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados están terminados en un extremo con uno o más grupos isocianato o con uno o más grupos reactivos con isocianato unidos al poliéter a través de uno o más grupos urea y/o uretano, en el que todos o una parte de dichos compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados contienen uno o más grupos
- 25 biuret, isocianurato, urea o alofonato.
26. El estabilizante de la realización 25, en el que el compuesto o compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados son un producto de la reacción de un poliéter monofuncional que tiene un grupo reactivo con isocianato y un peso molecular de 700 a 8.000 y un poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato de hasta 300.
- 30 27. El estabilizante de la realización 26, en el que el poliéter monofuncional contiene del 50,5 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 49,5 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado.
28. El estabilizante de la realización 27, en el que el poliéter monofuncional contiene del 85 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 15 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado.
- 35 29. El estabilizante de la realización 26, 27 o 28, en el que el poliéter monofuncional es un poliéter monol.
30. El estabilizante de cualquiera de las realizaciones 25-28, en el que los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados que contienen al menos un segmento de poliéter con un peso molecular de 700 a 8.000

tienen estructuras representadas por



donde cada R representa el residuo, después de la eliminación de los grupos isocianato, de un compuesto de poliisocianato de partida que tiene la estructura $R-(NCO)_x$; cada x es un número del 2 al 6 que representa el número de grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato de partida, PE representa una cadena de poliéter de 700 a 8.000 de peso molecular, cada X es independientemente -O- o -NH-, y cada A es independientemente



- 5
31. El estabilizante de cualquiera de las realizaciones 25-30, que contiene del 1 al 35% en peso de grupos isocianato.
32. El estabilizante de la realización 31, que contiene del 3 al 15% en peso de grupos isocianato.
- 10
33. El estabilizante de cualquiera de las realizaciones 25-30, que contiene dichos grupos reactivos con isocianato y los grupos reactivos con isocianato son grupos hidroxilo.
- 15
34. Un proceso para preparar un estabilizante, que comprende hacer reaccionar un compuesto de poliisocianato de partida que tiene de 2 a 6 grupos isocianato por molécula y un peso equivalente de isocianato de hasta 250 con un poliéter monofuncional que tiene un peso molecular de 700 a 3.000 a una relación en peso de 10:90 a 90:10 en presencia de un catalizador de trimerización de isocianato para formar una mezcla de producto que contiene uno o más compuestos de isocianurato que contienen al menos un segmento de poliéter que tiene un peso molecular de 700 a 3.000 y que tiene un contenido de isocianato de al menos 1% en peso.
- 20
35. El proceso de la realización 34, en el que el poliéter monofuncional contiene del 50,5 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 49,5 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado.
36. El proceso de la realización 35, en el que el poliéter monofuncional contiene del 85 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 15 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado.
37. El proceso de las realizaciones 34, 35 o 36, en el que el poliéter monofuncional es un poliéter monol.
- 25
38. Un estabilizante formado por el proceso de cualquiera de las realizaciones 34-37.
39. Un proceso para preparar una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un poliol base, que comprende formar una mezcla agitada de un poliol de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 80 y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula, uno o más compuestos de poliisocianato, el estabilizante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 25-33 o 38, y un poliéter poliol base que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200, y hacer reaccionar el poliol de bajo peso equivalente con el compuesto o compuestos de poliisocianato en presencia del poliéter poliol base, el estabilizante, de 0 a 2,0% en peso de agua en función del peso combinado del agua, poliol base, poliol de bajo peso equivalente, estabilizante y compuesto(s) de poliisocianato, para formar la dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en el poliol base.
- 30
40. Una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un poliéter poliol base preparada de acuerdo con el proceso de cualquiera de las realizaciones 1-24 o 39.
- 35
41. Un poliuretano preparado haciendo reaccionar la dispersión de la realización 40 con un poliisocianato.
42. El poliuretano de la realización 41, que es una espuma de poliuretano flexible preparada en un proceso de formación de bloques.

ES 2 811 250 T3

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

El Polioli I es un homopolímero de poli(óxido de propileno) nominalmente trifuncional con un peso molecular de 3.000, que contiene un 0,1% de agua. Al menos el 98% de sus grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios.

- 5 El Polioli II es un copolímero aleatorio de óxido de propileno y óxido de etileno nominalmente trifuncional con un peso molecular de 3.500, formado por la polimerización de los monómeros en presencia de un iniciador trifuncional y un catalizador de hidróxido de potasio. El Polioli II contiene un 0,1% de agua. Al menos el 95% de sus grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios y menos el 5% son grupos hidroxilo primarios.

- 10 El Polioli III es un copolímero aleatorio de óxido de propileno y óxido de etileno nominalmente trifuncional con un peso molecular de 3.500, formado por la polimerización de los monómeros en presencia de un iniciador trifuncional y un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de zinc. Menos del 15% de sus grupos hidroxilo son grupos hidroxilo primarios, al menos el 85% son grupos hidroxilo secundarios. El Polioli III contiene un 0,1% de agua.

El Polioli IV es un diol de poli(óxido de propileno) con un peso molecular de 2.000 que contiene un 0,1% de agua. Al menos el 98% de sus grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios.

- 15 El Polioli V es un triol de poli(óxido de propileno) con un peso molecular de 4.500 que tiene un 18% en peso de grupos terminales de poli(óxido de etileno). Sus grupos hidroxilo son principalmente grupos hidroxilo primarios. El Polioli V contiene un 0,1% de agua.

El Monol X es un copolímero en bloque monofuncional lineal con un peso molecular de 1.500 de 90% de óxido de propileno y 10% de óxido de etileno, que contiene menos del 0,2% de agua y el 0,2% de acetato de potasio.

- 20 El Monol Y es un copolímero en bloque monofuncional lineal con un peso molecular de 1.500 de 90% de óxido de propileno y 10% de óxido de etileno, que contiene menos del 0,2% de agua y está exento de acetato de potasio.

El Monol Z es un copolímero de bloque monofuncional lineal con un peso molecular de 750 de 50% de óxido de propileno y 50% de óxido de etileno, que contiene un 0,2% de agua.

TDI 80/20 es una mezcla de 80% de 2,4-tolueno diisocianato y 20% de 2,6-diisocianato.

- 25 El polioli PIPA simiente A es una dispersión del 10% en peso de partículas PIPA en el Polioli I.

El polioli PIPA simiente B es una dispersión del 10% en peso de partículas PIPA en el Polioli V.

Muestras comparativas A y B

- 30 Muestra comparativa A: 5,63 partes de TDI 80/20 se combinan en una mezcla de 88 partes de Polioli I y 1,80 partes de Monol X en un mezclador de laboratorio de alta velocidad. Estos materiales y todos los demás materiales de partida están a temperatura ambiente cuando se agregan. Los materiales se mezclan durante 60 segundos, y luego se agrega una mezcla de 4,5 partes de trietanolamina y 0,2 partes de un catalizador de carboxilato de zinc durante sesenta segundos con mezclamiento continuo. Se ve que la mezcla de reacción se blanquea unos segundos después de que se inicia la adición de la trietanolamina. El mezclamiento continúa durante otros cuatro minutos sin una aplicación adicional de calor después de que se completa la adición de trietanolamina/catalizador, tiempo durante el cual se observa que se forman partículas de poliadición de poliisocianato. El producto contiene partículas grandes con una fracción significativa de partículas mayores de 50 μm , y es inestable durante la noche. Esto confirma que la adición de un monol a un polioli no garantiza la estabilización de las partículas, probablemente debido al hecho de que la mayoría del monol no se une a las partículas PIPA.

- 40 Muestra comparativa B: Una mezcla de 4,6 partes de trietanolamina y 0,2 partes de dibutilindaurato se combinan en una mezcla de 88 partes de Polioli I y 2 partes de Polioli PIPA simiente B en un mezclador de laboratorio de alta velocidad. Estos materiales y todos los demás materiales de partida están a temperatura ambiente cuando se agregan. Los materiales se mezclan durante 60 segundos, y luego se agregan 5,6 partes de TDI 80/20 durante sesenta segundos con mezclamiento continuo. Se ve que la mezcla de reacción se blanquea unos segundos después de que se inicia la adición de poliisocianato. El mezclamiento continúa durante otros cuatro minutos sin una aplicación adicional de calor después de que se completa la adición de poliisocianato, tiempo durante el cual se observa que se forman partículas de poliadición de poliisocianato e inmediatamente se desprenden de la disolución. El tamaño de partícula y la viscosidad no se pueden medir. Se obtienen resultados similares cuando el catalizador de dilaurato de dibutilestaño se reemplaza a su vez por octoato estannoso, decanoato de dimetilestaño, un carboxilato de bismuto y octoato de zinc. El Ejemplo comparativo B muestra la ineficacia del Polioli PIPA simiente B, cuando se usa junto con un polioli base que contiene principalmente grupos hidroxilo secundarios, para estabilizar las partículas PIPA.

Ejemplos 1-3

El Estabilizante A se prepara combinando 50 partes en peso de Monol X y 50 partes de TDI 80/20, y agitando la mezcla a temperatura ambiente en un recipiente cerrado. El contenido teórico de isocianato (sin considerar la formación de

biuret, urea, alofonato o isocianurato) basado en cantidades de monol y TDI 80/20 es del 23,6%. El contenido de isocianato medido del producto es del 16%, lo que indica que se ha producido la formación de isocianurato (y posiblemente de grupos biuret, urea y/o alofonato) debido a la presencia de acetato de potasio.

5 El Estabilizante B se prepara combinando 75 partes en peso de Monol X y 25 partes de TDI 80/20, y agitando la mezcla en un recipiente cerrado a temperatura ambiente. El contenido teórico de isocianato (sin considerar la formación de biuret, urea, alofonato o isocianurato) basado en cantidades de monol y 80/20 es del 11,2%. El contenido de isocianato medido del producto es del 5,9%, lo que indica que se ha producido la formación de isocianurato (y posiblemente de grupos biuret, urea y/o alofonato) debido a la presencia de acetato de potasio.

10 El Estabilizante C se prepara combinando 90 partes en peso de Monol X y 10 partes de TDI 80/20, y agitando la mezcla en un recipiente cerrado a temperatura ambiente. El contenido teórico de isocianato (sin considerar la formación de biuret, urea, alofonato o isocianurato) basado en cantidades de monol y TDI 80/20 es del 3,7%. El contenido de isocianato medido del producto es del 1,5%, lo que indica que se ha producido la formación de isocianurato (y posiblemente de grupos biuret, urea y/o alofonato) debido a la presencia de acetato de potasio.

15 Ejemplo 1: 5,4 partes de TDI 80/20 se mezclan con 4,2 partes de Estabilizante C a temperatura ambiente. La mezcla resultante se mezcla en 88 partes de Polioli I en un mezclador de laboratorio de alta velocidad. Luego, se prepara una dispersión PIPA añadiendo 4,5 partes de trietanolamina y 0,2 partes de catalizador de carboxilato de zinc y mezclando durante 5 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene un polioli PIPA estable. El tamaño de partícula se mide usando un analizador de tamaño de partícula Beckman Coulter LS. La viscosidad de la dispersión se mide usando un reómetro Bohlin con geometría de cono y placa, operado en modo rotativo a 20 °C. La viscosidad se registra en su valor de equilibrio. Los resultados del tamaño de partícula y las mediciones de viscosidad son los recogidos en la Tabla 1.

25 Ejemplo 2: 4,1 partes de TDI 80/20 se mezclan con 4,2 partes de Estabilizante A. La mezcla resultante se mezcla en 88 partes de Polioli I en un mezclador de laboratorio de alta velocidad. Luego, se realiza una dispersión PIPA de la manera general descrita para el Ejemplo 1. El tamaño de partícula y la viscosidad se miden como antes y se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3: 5,2 partes de TDI 80/20 se mezclan con 2,6 partes de Estabilizante B. La combinación resultante se mezcla para formar una mezcla de 88 partes de Polioli I y 2 partes de Polioli PIPA simiente A en un mezclador de laboratorio de alta velocidad. Luego, se realiza una dispersión PIPA de la manera descrita con respecto al Ejemplo 1. El tamaño de partícula y la viscosidad se miden y se muestran en la Tabla 1.

30 La viscosidad y la distribución del tamaño de partícula medidos para cada uno de estos experimentos son como se recoge en la Tabla 1.

Tabla 1

Denominación de la muestra	Viscosidad, Pa·s	Tamaño de partícula
Comparativa A *	Inestable	Inestable durante la noche.
1	1,025	Multimodal, con una fracción principal que tiene una amplia distribución de partículas de 1 a 30 µm (centrada en 5 µm) y otra fracción grande de 30 a 200 µm.
2	1,221	Trimodal, con una fracción de partículas de 0,05 a 1 µm, una fracción principal de 1 a 5 µm, y un hombro pequeño centrado en 10 µm.
3	1,041	Bimodal, con una fracción más grande de 0,05 a 0,7 µm y una fracción más pequeña pero significativa de 0,7 a 4 µm.

35 Los resultados de los ejemplos 1-3 muestran que los estabilizantes A, B y C son eficaces para estabilizar la dispersión PIPA y obtener partículas pequeñas, cuando se usan solos o, en el caso del Ejemplo 3, junto con el Polioli PIPA simiente A. Las partículas PIPA no se sedimentan. Las mejoras en el tamaño y la estabilidad de las partículas no se producen a expensas de ningún aumento significativo en la viscosidad.

Ejemplos 4 y 5

40 El Estabilizante D se prepara combinando 50 partes en peso de Monol X y 50 partes de TDI 80/20, y agitando la mezcla a 50 °C en un recipiente cerrado. El contenido teórico de isocianato (sin considerar la formación de grupos biuret, urea, alofonato o isocianurato) basado en cantidades de monol y TDI 80/20 es del 23,6%. El contenido de isocianato medido del producto es del 13,7%, lo que indica, como antes, isocianurato y posiblemente la formación de

grupos biuret, urea y/o alofonato.

5 El Estabilizante E se prepara combinando 80 partes en peso de Monol X y 20 partes de TDI 80/20, y agitando la mezcla en un recipiente cerrado a 50 °C. El contenido teórico de isocianato (sin considerar la formación de grupos biuret o isocianurato) basado en cantidades de monol y TDI 80/20 es del 7,6%. El contenido de isocianato medido del producto es del 3,5%, lo que indica, como antes, isocianurato y posiblemente la formación de grupos biuret, urea y/o alofonato.

10 Los ejemplos 4 y 5 se preparan usando los estabilizantes D y E, respectivamente. Para preparar el Ejemplo 4, se diluyen 4,3 partes de Estabilizante D con 4,3 partes de TDI 80/20. Se mezclan 88 partes de Polioli I con 4,5 partes de trietanolamina y 0,2 partes del catalizador de carboxilato de zinc. La mezcla de estabilizante/TDI se agrega luego a la mezcla de polioli/trietanolamina/catalizador y se mezcla durante 5 minutos. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se obtiene un polioli PIPA estable.

Para preparar el Ejemplo 5, se diluyen 2,4 partes de Estabilizante E con 5,4 partes de TDI 80/20. Esta mezcla se usa para preparar un polioli PIPA como se describe con respecto al Ejemplo 1.

En ambos casos, el tamaño de partícula y la viscosidad se miden como antes. Los resultados son los indicados en la Tabla 2.

15 Tabla 2

Denominación de la muestra	Viscosidad, Pa·s	Tamaño de partícula
4	1,30	Bimodal, con una gran fracción de partículas que tienen tamaños de 0,05 a 0,7 µm, y otra gran fracción de partículas que tienen tamaños de 0,7 a 4 µm. Hay una fracción muy pequeña de partículas de 10 µm.
5	2,40	Bimodal, con una gran fracción de partículas con tamaños de 0,05 a 0,8 µm (centrada en 0,15 µm), y otra gran fracción de partículas con tamaños de 0,8 a 6 µm. Hay una pequeña fracción de partículas de 10 µm.

Ambas dispersiones contienen partículas muy pequeñas y son estables frente a la sedimentación de partículas. Las viscosidades son aceptables en cada caso. Ambas se consideran dispersiones de muy alta calidad y dan lugar a espumas de buena calidad como se indica más adelante.

20 **Ejemplos 6-10**

Los estabilizantes F, G, H e I se preparan mezclando Monol X con TDI 80/20 y permitiendo que la mezcla reaccione a 20 °C en un recipiente cerrado. Las proporciones de los materiales de partida, teóricas (sin considerar la formación de grupos biuret, urea, alofonato e isocianurato) y los contenidos y la apariencia del isocianato medidos son los indicados en la Tabla 3.

25 Tabla 3

Estabilizante	Relación de peso TDI/Monol X	Contenido teórico de NCO, % en peso	Contenido medido de NCO, % en peso	Apariencia
F	10/90	3,7	2,3	Líquido amarillo
G	15/85	6,4	3,6	Líquido amarillo
H	25/75	11,2	7,8	Líquido amarillo
I	75/25	36,0	32,5	Precipitado cristalino en fase líquida amarilla

Los estabilizantes F, G, H e I se mezclan por separado con TDI 80/20 y las mezclas resultantes se usan para preparar los polioli PIPA de los ejemplos 6-10. El tipo y el contenido de estabilizante en cada producto de polioli PIPA es como se indica en la Tabla 4.

30

Tabla 4

Ejemplo	Estabilizante (% en peso en el producto de polioliol PIPA)
6	F (2,1)
7	H (2,6)
8	G (4,6)
9	H (6,1)
10	I (8,2)

5 En cada caso, 88 partes de Polioliol I se mezclan en un mezclador de laboratorio de alta velocidad con la mezcla de isocianato/estabilizante, seguido de la adición de 4,5 partes de trietanolamina y 0,2 partes del catalizador de carboxilato de zinc para producir una dispersión de polioliol PIPA. El mezclamiento continúa sin calor adicional aplicado durante otros 9 minutos después de que se completa la adición final en todos los casos, excepto en el Ejemplo 7, en el que la mezcla continúa durante 15 minutos. El tamaño de partícula y la viscosidad se miden como antes. Los resultados son los indicados en la Tabla 5.

Tabla 5

Denominación de la muestra	Viscosidad, Pa·s	Tamaño de partícula
6	1,04	Monomodal, con partículas principalmente de 2 a 40 μm , y un pequeño hombro de partículas de hasta 100 μm . La estabilidad de esta dispersión es marginal (pero mucho mejor que la Muestra Comparativa A).
7	2,05	Trimodal, con una fracción mayor entre 1 y 6 μm y fracciones más pequeñas entre 0,1 y 0,6 μm y 6-20 μm . La dispersión tiene buena estabilidad.
8	1,26	Trimodal, con una fracción mayor entre 1 y 3 μm y fracciones más pequeñas entre 0,1 y 1 μm y 3-20 μm . La dispersión tiene buena estabilidad.
9	2,07	Bimodal, con una fracción mayor entre 0,05 y 1 μm , centrada en 0,3 μm . Una fracción más pequeña tiene partículas de 1-10 μm , centradas en 3 μm . Muy buena dispersión.
10	1,28	Polimodal, con la mayoría de las partículas de 1-5 μm , pero una fracción significativa de partículas de 5-100 μm .

10 Estos ejemplos muestran el efecto de variar la composición del estabilizante, así como el contenido del estabilizante en el polioliol PIPA final.

Ejemplos 11-14

15 El Estabilizante D se mezcla con TDI 80/20 a temperatura ambiente y se usa en diferentes cantidades para preparar polioliol PIPA en los ejemplos 11-14, como se muestra en la Tabla 6:

Tabla 6

Nº de ejemplo	Partes de estabilizante en el polioliol PIPA
11	0,6
12	1,9
13	11,2
14	11,2

ES 2 811 250 T3

Los ejemplos 11 y 12 se preparan usando el mismo método general descrito con respecto al Ejemplo 4. Los ejemplos 13 y 14 se preparan usando el mismo método general que se describe con respecto al Ejemplo 1.

La formulación, la viscosidad y el tamaño de partícula se indican en la Tabla 7.

Tabla 7

	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Poliol A	89,5	88,9	84,2	82,2
Poliol PIPA simiente B	0	0	0	2
Catalizador de carboxilato de zinc	0,2	0,2	0,2	0,2
Mezcla de TDI/estabilizante	5,6	6,3	11,2	11,2
Propiedades				
Viscosidad, Pa·s	1,12	1,26	1,58	1,68
Tamaño de partícula, µm	2-30	0,05-6	0,05-1	0,05-1

5

El Ejemplo 11 muestra que incluso una cantidad muy pequeña del estabilizante de la invención que contiene un alto nivel de isocianurato produce un producto que tiene mejor tamaño de partículas y estabilidad que la Muestra comparativa A. El aumento de la cantidad de estabilizante da mejores resultados, como se muestra en los ejemplos 12 y 13. Agregar un Polioli PIPA simiente B (Ejemplo 14) no proporciona ningún beneficio adicional en comparación con el Ejemplo 13.

10

Ejemplos 15-18

El Estabilizante J se prepara mezclando Monol X con TDI 80/20 en una relación en peso de 75/25 a temperatura ambiente para producir un prepolímero que tiene un contenido de isocianato de 6,3%. El contenido teórico del grupo NCO (sin considerar la formación de grupos biuret, urea, alofonato e isocianurato) es del 11,2%, lo que indica que se han formado grupos isocianurato (y posiblemente grupos biuret, urea y/o alofonato).

15

Los ejemplos 15, 16 y 17 se preparan mezclando 2,6 partes de Estabilizante J con 5,2 partes de TDI 80/20 a temperatura ambiente. Esta mezcla de isocianato se agrega a temperatura ambiente a 88 partes de Polioli I (Ejemplo 15), Polioli II (Ejemplo 16) y Polioli III (Ejemplo 17) en un mezclador de laboratorio de alta velocidad y se mezcla durante 60 segundos. Luego, se agrega una mezcla de 4,5 partes de trietanolamina y 0,2 partes de un catalizador de carboxilato de zinc durante sesenta segundos con mezclamiento continuo. Se ve que la mezcla de reacción se blanquea unos segundos después de que se inicia la adición de la trietanolamina. El mezclamiento continúa durante otros nueve minutos sin una aplicación adicional de calor después de que se completa la adición de trietanolamina/catalizador. El tamaño de partícula y la viscosidad se miden y los datos se presentan en la Tabla 8.

20

El Ejemplo 18 se realiza mezclando 8,2 partes de Estabilizante J con 10 partes de TDI. Esta mezcla se agrega a una mezcla de 71 partes de Polioli I y 4 partes del Ejemplo 3. Luego, se agregan 9 partes de trietanolamina y 0,2 partes de un catalizador de carboxilato de zinc, y se prepara una dispersión como se describe con respecto al Ejemplo 1. El producto final (Ejemplo 18) es de buena calidad como se indica en la Tabla 8.

25

Tabla 8

Denominación	Polioli base	Estabilizante J, porcentaje en peso en el producto	Ej. 3, partes	Viscosidad, Pa·s	Tamaño de partícula, µm
15	I	2,6	0	1,02	0,1-5
16	II	2,6	0	1,24	0,1-5
17	III	2,6	0	1,52	0,1-5
18	I	8,2	4	1,74	1-10

30

Como se puede ver en los datos de la Tabla 8, el Estabilizante J estabiliza eficazmente las partículas PIPA en los tres tipos de polioles convencionales evaluados. Con contenidos en sólidos más altos, se obtiene una buena distribución del tamaño de partícula, viscosidad y estabilidad de dispersión.

Ejemplos 19 y 20

5 El Estabilizante K se prepara mezclando Monol Y con TDI 80/20 en una relación en peso de 80/20 a temperatura ambiente para producir un prepolímero que tiene un contenido de isocianato de 7,3%. Esto es sólo un poco más bajo que el contenido teórico de isocianato del 7,6% (sin considerar la formación de grupos biuret, urea, alofonato e isocianurato), lo que indica que se formaron pocos o ninguno de estos grupos.

10 El Estabilizante L se prepara de la misma manera que el Estabilizante K, excepto que se agrega un catalizador de trimerización de amonio cuaternario. El prepolímero tiene un contenido de isocianato del 3,9% frente a la cantidad teórica del 7,6%, lo que indica la formación de isocianurato y posibles grupos biuret, urea y/o alofonato.

15 Los ejemplos 19 y 20 se preparan mezclando 2,4 partes del estabilizante (Estabilizante K en el caso del Ejemplo 19 y Estabilizante L en el caso del Ejemplo 20) con 5,2 partes de TDI 80/20 a temperatura ambiente. Esta mezcla de isocianato se agrega a una mezcla de 86 partes de Polioli I y 2 partes del Ejemplo 3. Se agregan 4,5 partes de trietanolamina mezcladas con 0,2 partes del catalizador de carboxilato de zinc y la dispersión se mezcla durante 9 minutos adicionales.

El Ejemplo 19 tiene partículas en el intervalo de tamaño de 3 a 25 µm y es más estable que cualquiera de las muestras comparativas A-C. El Ejemplo 20 tiene una baja viscosidad (0,98 Pa·s) y un tamaño de partícula pequeño (0,05-2 µm), lo que ilustra la ventaja de incorporar enlaces isocianurato en el estabilizante.

20 **Ejemplos 21-23**

El Estabilizante M se prepara haciendo reaccionar 80 partes de Monol Y con 20 partes de TDI 80/20 en presencia de 0,05 partes de un catalizador de trimerización de amonio cuaternario. El Estabilizante M tiene un contenido de isocianato del 2,4% frente al valor teórico del 7,6%, lo que indica la formación de isocianurato y posiblemente de grupos biuret, urea y/o alofonato. El valor muy bajo en relación con el valor teórico indica que el Estabilizante M contiene una alta proporción de anillos de isocianurato en relación con la mayoría de los otros estabilizantes.

25 Los polioles PIPA de los ejemplos 21-23 se preparan usando diversas cantidades de Estabilizante M como se indica en la Tabla 9. El estabilizante se mezcla con 5,4 partes de TDI 80/20 y se combinan para formar una mezcla de 86 partes de Polioli I y 2 partes del Ejemplo 3. Se agrega una mezcla de 4,5 partes de trietanolamina y 0,2 partes del catalizador de carboxilato de zinc y se prepara una dispersión como antes. La viscosidad y el tamaño de partícula son los indicados en la Tabla 9.

Tabla 9

Ejemplo	Poliol base	Estabilizante M, % en peso en el producto	Sólidos, %	Viscosidad, Pa·s	Tamaño de partícula, µm
21	I	2,3	10%	11,3	0,05-5
22	I	1,0	10%	2,40	0,5-5
23	I	0,3	10%	1,10	0,5-5

35 Los resultados en la Tabla 9 muestran el efecto del nivel de un estabilizante que tiene un contenido bajo de NCO sobre la viscosidad final del producto PIPA. El Ejemplo 21 es tixotrópico, ya que su viscosidad disminuye desde el valor indicado en la Tabla 9 hasta un valor mucho más bajo mediante cizallamiento creciente. Se cree que el comportamiento tixotrópico del Ejemplo 21 se debe a las mayores cantidades de Estabilizante M utilizadas para preparar la dispersión y/o a la alta proporción de grupos isocianurato en el Estabilizante M. Estos factores pueden crear un efecto de reticulación significativo con el polioli base durante la formación de la dispersión. Por otro lado, el tamaño de partícula y la estabilidad son buenos para los tres ejemplos durante un período de varios meses.

40 **Ejemplos 24 y 25**

45 El Estabilizante N se prepara de la siguiente manera. Se hacen reaccionar 80 partes de Monol Y y 20 partes de TDI 80/20 a temperatura ambiente en presencia de 0,05 partes de un catalizador de trimerización de isocianato de carboxilato de N-hidroxialquil-amonio cuaternario. Se observa una exotermia y se deja que la reacción continúe durante un par de horas, alcanzando un contenido de isocianato del 3,5% frente al 7,6% teórico (como antes, es indicativo de la formación de isocianurato y posiblemente grupos biuret, urea y/o alofonato). Esta mezcla luego se hace reaccionar con un exceso de TEOA con el fin de proteger terminalmente todos los grupos isocianato residuales

ES 2 811 250 T3

con la trietanolamina. El material terminalmente protegido resultante se denomina Estabilizante N.

5 El Ejemplo 24 se prepara mezclando 88 partes de Polioli IV con 4,34 partes de TDI 80/20 en un mezclador de laboratorio de alta velocidad. Luego, se agrega una mezcla de 3,54 partes de trietanolamina, 0,2 partes del catalizador de carboxilato de zinc y 1,93 partes de Estabilizante N durante sesenta segundos con agitación continua. Una vez finalizada la adición, la mezcla se agita otros 9 minutos. Todos los componentes están a temperatura ambiente cuando se agregan. El polioli PIPA resultante tiene una viscosidad de 0,81 Pa·s. Tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal con una fracción más grande de partículas que tienen tamaños de 0,1 a 0,9 μm y una fracción ligeramente más pequeña que tiene tamaños de partículas de 0,9 a 3 μm . Esto se considera una muy buena dispersión.

10 El Ejemplo 25 se prepara mezclando 88 partes del Ejemplo 24 (preparado el mismo día) con 4,34 partes de TDI 80/20 en un mezclador de laboratorio de alta velocidad. Luego, se agrega una mezcla de 3,54 partes de trietanolamina, 0,2 partes del catalizador de carboxilato de zinc y 1,93 partes de Estabilizante N durante sesenta segundos con agitación continua. Una vez finalizada la adición, la mezcla se agita otros 9 minutos. El polioli PIPA resultante tiene una viscosidad de 1,30 Pa·s con 20% de sólidos en peso. Tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal con una fracción más grande de partículas que tienen tamaños de 0,2 a 0,9 μm y una fracción ligeramente más pequeña que tiene tamaños de partículas de 0,9 a 7 μm . Un pequeño hombro de partículas más grandes está presente. Esto se considera una muy buena dispersión, con baja viscosidad y partículas pequeñas.

Ejemplo 26

20 El Estabilizante O se prepara haciendo reaccionar 80 partes de Monol X con 20 partes de TDI 80/20 a temperatura ambiente en un recipiente cerrado. El Estabilizante O tiene un contenido de isocianato de 1,8% frente a un valor teórico de 7,6%, lo que indica la presencia de isocianurato y posiblemente la formación de grupos biuret, urea y/o alofonato.

El Ejemplo 26 se realiza mezclando 9,4 partes de trietanolamina y 0,2 partes del catalizador de carboxilato de zinc en una mezcla de 78 partes de Polioli V y 2 partes de Polioli PIPA simiente B. Se agregan 2,9 partes de Estabilizante O mezclado con 11,4 partes de TDI 80/20, seguido de 9 minutos adicionales de mezclamiento. El tamaño de partícula es de 0,1 a 2 micrómetros y la viscosidad es de 3,0 Pa·s. El producto con 20% de sólidos es estable.

25 Experimentos de espumado

30 Las espumas de caja se preparan mezclando a mano a temperatura ambiente todos los componentes enumerados en la Tabla 10, a continuación. La mezcla de reacción resultante se vierte en una caja abierta y se deja expandir y curar en la caja. Los polioli PIPA de los ejemplos 4, 5, 7, 9, 15, 16 y 17 se usan para producir las espumas 4-F, 5-F, 7-F, 9-F, 15-F, 16-F y 17-F, respectivamente. La densidad de la espuma, la deflexión de la fuerza de compresión (40%), la resiliencia, el flujo de aire y la deformación permanente por compresión, se miden de acuerdo con los métodos de ensayo de la norma ASTM. Los resultados son los indicados en la Tabla 10.

Tabla 10

Ingrediente	Denominación								
	Control A *	Control B *	4-F	5-F	7-F	9-F	15-F	16-F	17-F
Polioli I	100	75	0	0	0	0	0	0	0
SAN CPP ¹	0	25	0	0	0	0	0	0	0
Polioli PIPA	0	0	100	100	100	100	100	100	100
Catalizadores de amina (Dabco 33 LV y Niox A1, relación 2:1)	0,15	0,15	0,15	0,16	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16
Octoato estannoso	0,15	0,15	0,1	0,1	0,15	0,15	0,1	0,1	0,1
Agua	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
TDI 80/20 (índice)	115	115	110	110	115	115	115	115	115
Propiedades									
Densidad, kg/m ³	29,3	29,5	28,7	28,3	28,2	27,1	26,6	27,2	26,9

Ingrediente	Denominación								
	Control A *	Control B *	4-F	5-F	7-F	9-F	15-F	16-F	17-F
CFD, 40%, kPa	3,9	5,1	4,8	4,8	5,2	5,6	4,5	4,6	5,1
Resiliencia, %	39	32	37	35	33	38	33	30	30
Flujo de aire, L/m (pie ³ /min)	109 (3,8)	91 (3,2)	126 (4,4)	123 (4,3)	154 (5,4)	37 (1,3)	143 (5,0)	114 (4,0)	97 (3,4)
Deformación permanente al 75%, %	5,7	9,2	6,4	5,6	5,1	10,6	5,3	4,9	6,4
* No es un ejemplo de la invención. ¹ Un copolímero de polioliol que contiene partículas de estireno-acrilonitrilo dispersas.									

Los resultados en la Tabla 10 muestran que los polioles PIPA de la invención pueden usarse para producir espuma de poliuretano que tenga propiedades equivalentes o mejores que la espuma producida mediante el uso de un polioliol convencional sin relleno (Control A) o un polioliol de polímero convencional que tenga partículas de estireno-acrilonitrilo dispersas (Control B).

5

Muestra comparativa C

El Estabilizante comparativo P se prepara haciendo reaccionar 70 partes de Monol Z con 30 partes de TDI 80/20 a temperatura ambiente en un recipiente cerrado. El contenido de NCO es del 25% frente al 31,1% teórico. Se cree que la diferencia se debe a la formación de grupos biuret, urea y/o alofonato provocada por la presencia de agua en el Monol Z hidrofílico.

10

El Ejemplo C se prepara mezclando 3,9 partes de TDI 80/20 con 2,9 partes de Estabilizante comparativo P a temperatura ambiente y agregando la mezcla a 89 partes de Polioliol I. Posteriormente, se agregan 4,4 partes de trietanolamina mezclada con 0,2 partes de catalizador de carboxilato de zinc y la mezcla resultante se agita durante 9 minutos adicionales. Se forma un gel de inmediato. La Muestra comparativa C demuestra la incapacidad de un compuesto estabilizante, que contiene cadenas de poliéter con una alta proporción de óxido de etileno polimerizado, para formar una dispersión estable.

15

REIVINDICACIONES

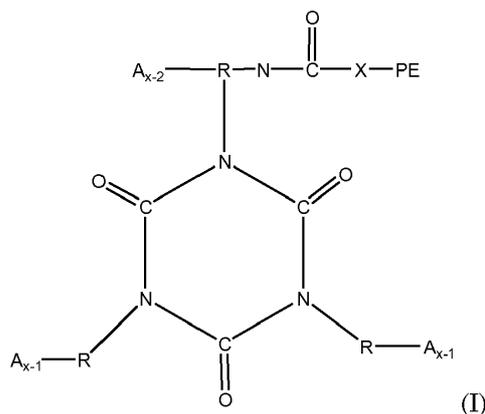
1. Un proceso para preparar una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un poliol base, que comprende formar una mezcla agitada de un poliol de bajo peso equivalente, que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 80 y de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula, uno o más compuestos de poliisocianato, un estabilizante que es un copolímero de óxido de propileno y óxido de etileno que contiene del 60 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 40 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado, y un poliisocianato de partida, cuyo estabilizante no es un poliol de poliadición de poliisocianato (PIPA) y que no es un compuesto de silicona, y un poliéter poliol base que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200, y hacer reaccionar el poliol de bajo peso equivalente con el compuesto o compuestos de poliisocianato en presencia del poliéter poliol base, el estabilizante, del 0 al 2,0% en peso de agua en función del peso combinado del agua, poliol base, poliol de bajo peso equivalente, estabilizante y compuesto o compuestos de poliisocianato, para formar la dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en el poliol base.

2. Un proceso para preparar una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un poliol base, que comprende formar una mezcla agitada de un poliol de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 80, uno o más compuestos de poliisocianato, un estabilizante, un poliéter poliol base que tiene un peso equivalente de hidroxilo de al menos 200, y hacer reaccionar el poliol de bajo peso equivalente con el(los) compuesto(s) de poliisocianato en presencia del poliéter poliol base y el estabilizante, para formar la dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en el poliol base, en donde el estabilizante es un producto de la reacción de un poliéter monofuncional, que es un copolímero de óxido de propileno y óxido de etileno que contiene del 60 al 99,5% en peso de unidades de óxido de propileno polimerizado y correspondientemente del 40 al 0,5% en peso de unidades de óxido de etileno polimerizado, y un poliisocianato de partida e incluye uno o más compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados que tienen al menos un segmento de poliéter con un peso molecular de 200 a 8.000, en donde los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados están terminados en un extremo con uno o más grupos isocianato o con uno o más grupos reactivos con isocianato unidos al poliéter a través de uno o más grupos urea y/o uretano, y además en donde todos o una parte de dichos compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados contienen uno o más grupos biuret, isocianurato, urea o alofonato.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde los compuestos poliéter lineales o ramificados funcionalizados son un producto de la reacción de un poliéter monofuncional que tiene un peso molecular de 700 a 8.000 y un poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato de hasta 300.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en donde la totalidad o una parte de los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados contienen uno o más grupos isocianurato.

5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde los compuestos de poliéter lineales o ramificados funcionalizados que contienen uno o más grupos isocianurato tienen una estructura representada por



donde cada R representa el residuo, después de la eliminación de los grupos isocianato, de un compuesto de poliisocianato de partida que tiene la estructura R-(NCO)_x; cada x es un número del 2 al 6 que representa el número de grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato de partida, PE representa una cadena de poliéter con un peso molecular de 700 a 8.000, cada X es independientemente -O- o -NH-, y cada A es independientemente



6. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el estabilizante contiene del 3 al 15% en peso de grupos isocianato.

7. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde del 92 al 100% de los grupos hidroxilo del polioliol base son grupos hidroxilo secundarios.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polioliol de bajo peso equivalente es trietanolamina o una mezcla del 75 al 99,9% en peso de trietanolamina y del 0,1 al 25% en peso de otro polioliol de bajo peso equivalente.
9. Una dispersión de partículas de poliadición de poliisocianato en un poliéter polioliol base preparada mediante el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
10. Un poliuretano preparado haciendo reaccionar la dispersión de acuerdo con la reivindicación 9, con un poliisocianato.
- 10 11. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 10, que es una espuma de poliuretano flexible preparada en un proceso de formación de bloques.