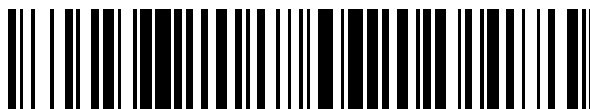


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 802**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2014** **PCT/US2014/055264**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015** **WO15038827**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2014** **E 14767277 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020** **EP 3044244**

54 Título: **Espuma flexible convencional a base de polioli PIPA**

30 Prioridad:

13.09.2013 US 201361877287 P
13.09.2013 US 201361877290 P
23.12.2013 US 201361919983 P
17.03.2014 US 201461954137 P
17.03.2014 US 201461954259 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

COOKSON, PAUL A.;
AMICI-KROUTILOVA, IRENA;
LORA LAMIA, ALBERTO y
CASATI, FRANÇOIS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 811 802 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

Espuma flexible convencional a base de polioli PIPA

Campo

5 Las realizaciones se refieren a una espuma de poliuretano flexible convencional hecha usando una dispersión de poliadición de poliisocianato.

Introducción

10 Los polioles poliméricos tienen una fase continua en la que un polioli base tiene partículas sólidas dispersadas en la misma. Cuando el polioli polimérico se usa para hacer espuma de poliuretano flexible convencional, las partículas dispersadas pueden ayudar a formar celdas abiertas y aumentar las propiedades de carga de la espuma resultante. Los ejemplos de polioles poliméricos incluyen polioles de estireno-acrilonitrilo (SAN, en inglés) que son dispersiones de partículas de poliuretano-urea o polioles de poliurea (PHD) que son dispersiones de aminas reaccionadas con poliisocianatos.

15 Si bien los polioles SAN se usan ampliamente para formar espuma de poliuretano flexible convencional, el uso de polioles SAN también conduce a un mayor contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) y/u olor no deseados debido al contenido de monómero de estireno-acrilonitrilo. Los polioles PIPA a menudo contienen principalmente grupos hidroxilo primarios (por ejemplo, como se discute en el párrafo [0024] de la Publicación de Patente de EE. UU. n.º 2006/0058410), largas cadenas de óxido de propileno taponadas con óxido de etileno y pesos equivalentes mayores que 1600, lo que es una limitación significativa en los tipos de productos de polioli PIPA que se pueden producir y los tipos de aplicaciones en las que se pueden usar esos polioles PIPA, excluyendo, así, espumas flexibles convencionales con valores de resiliencia por debajo del 45 % (que puede representar aproximadamente dos tercios del mercado de espumas flexibles). Por consiguiente, se busca formar espumas de poliuretano flexibles convencionales usando un polioli polimérico que tenga principalmente grupos hidroxilo secundarios (es decir, al menos el 80 % de una cantidad total de grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios), ya que los polioles que tienen principalmente grupos hidroxilo primarios están desfavorecidos debido a su perfil de reactividad y a su sensibilidad a los niveles de catalizadores a base de estaño. Además, se buscan formulaciones que reduzcan el contenido de COV y/o el olor en las espumas de poliuretano flexibles convencionales y métodos para formar las espumas de poliuretano flexibles con el contenido de COV reducido.

20 Si bien en la Patente de EE. UU. 4,374,209 se incluyen ejemplos de espuma de poliuretano hecha usando un polioli PIPA a base de polioli portador a base de hidroxilo secundario y dietanolamina, no se da indicación de la viscosidad del producto final y la distribución del tamaño de partícula. En la Patente Europea EP 776,922 también se incluye un ejemplo de una dispersión en la que el polioli base contiene principalmente grupos hidroxilo secundarios y la trietanolamina se usa como agente reaccionante para hacer 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 conducir a una producción comercial exitosa de un polioli PIPA en el que el polioli base tenga principalmente grupos hidroxilo secundarios. En la Patente Internacional WO 2014/037558 también se incluye un ejemplo de una dispersión de PIPA en la que el polioli base contiene el 90 % de grupos hidroxilo secundarios, pero, como en la Patente Europea EP 776,922, no se proporciona información sobre el tamaño de partícula o la estabilidad de la dispersión.

Compendio

30 Se pueden realizar realizaciones proporcionando un procedimiento para formar una espuma de poliuretano flexible convencional que incluye proporcionar un componente de polioli que incluye un polioli PIPA que es una dispersión que tiene un contenido de sólidos del 10 % al 75 % en peso, basado en el peso total del polioli PIPA, preparándose el polioli PIPA en ausencia de un catalizador de estaño, proporcionando un componente de isocianato que incluye al menos un poliisocianato, proporcionando un componente aditivo que incluye un catalizador y formando una mezcla de reacción que incluye el componente de polioli, el componente de isocianato y el componente aditivo para formar una espuma de poliuretano flexible con un valor de la resiliencia por debajo del 45 %. La mezcla de reacción tiene un índice de isocianato de 90 a 150. El polioli PIPA es un producto de reacción de una mezcla que incluye al menos un polioli de peso equivalente bajo que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio numérico menor que 80, un compuesto de poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato promedio numérico que es menor que 225, y un poliéter polioli de base líquida que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio numérico de 200 a 1500 y al menos el 80 % de los grupos hidroxilo secundarios basado en la cantidad total de grupos hidroxilo en el poliéter polioli de base líquida.

Descripción detallada

55 Las realizaciones se relacionan con los polioles de poliadición de poliisocianato (PIPA) que son polioles poliméricos que se pueden usar para formar espumas de poliuretano flexibles convencionales, por ejemplo, que se usan en la fabricación de ropa de cama y muebles (por ejemplo, cojines de asiento, respaldos, almohadas y colchones) y revestimiento de alfombras.

El poliol PIPA es una dispersión que incluye un producto de reacción de un poliol de peso equivalente bajo que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio numérico menor que 80 con un poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato numérico que es menor que 225 (para formar un poliuretano o enlaces de poliuretano-urea) dispersado en una base, o portador, poliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio numérico de al menos 200 y como máximo 1500 con al menos el 80 % de grupos hidroxilo secundarios basado en la cantidad total de grupos hidroxilo en el poliéter poliol de base líquida. La reacción puede realizarse *in situ*, mientras que los agentes reaccionantes de poliol y poliisocianato se dispersan o se disuelven en el poliol base, cuyos grupos hidroxilo tanto en el poliol de peso equivalente bajo como en el poliol base son reactivos con grupos isocianato en el poliisocianato. La reacción entre el poliol base y el poliisocianato puede dar como resultado un injerto que estabilice los polioles PIPA. Sin embargo, una cantidad excesiva o un injerto excesivo podría dar como resultado un producto altamente viscoso que contuviera poca fase de polímero dispersado o ninguna. En consecuencia, cuando se forma el poliol PIPA, la reacción que forma los enlaces poliuretano o poliuretano-urea debe equilibrarse con la reacción de injerto, por ejemplo, seleccionando un poliol de peso equivalente bajo que sea más reactivo frente a los grupos isocianato que el poliol base si bien proporcionando todavía una cantidad suficiente de injerto para formar un poliol PIPA estable y opcionalmente por la selección del catalizador apropiado y de su nivel en los agentes reaccionantes y/o un estabilizador para las partículas de PIPA. El poliol PIPA puede producirse sin usar ninguna dispersión de PIPA simiente (por ejemplo, puede excluirse el uso de una dispersión de PIPA simiente que tenga principalmente grupos hidroxilo primarios para hacer una segunda dispersión de PIPA con contenido reducido de grupos hidroxilo primarios).

Según las realizaciones, el poliol PIPA usado para hacer espuma de poliuretano flexible convencional se prepara haciendo reaccionar al menos un poliol de peso equivalente bajo con un compuesto de poliisocianato y el producto de reacción del mismo se dispersa en el poliol base, por ejemplo, como se analiza en la Solicitud de Patente Provisional de EE. UU. n.º 61/877,287 (presentada el 13 de septiembre de 2013) y en la Solicitud de Patente Provisional de EE. UU. n.º 61/877,290 (presentada el 13 de septiembre de 2013). Por ejemplo, el poliol base puede ser un poliol portador de polioxipropileno o un poliol portador de polioxipropileno-polioxietileno que tenga un contenido bajo de óxido de etileno (por ejemplo, menor que el 12 % en peso basado en una alimentación mixta). El poliol PIPA tiene al menos el 80 % de grupos hidroxilo secundarios, basado en la cantidad total (por ejemplo, numérica o ponderal) de grupos hidroxilo, y se produce en un procedimiento eficaz y rentable. Por ejemplo, el poliol PIPA puede tener al menos el 90 % de grupos hidroxilo secundarios.

El poliol PIPA se puede usar para hacer espuma flexible usando un procedimiento de formación de espuma en bloque (p. ej., se puede usar un procedimiento de formación de espuma en bloque conocido en la técnica), en cuyo procedimiento el poliol PIPA se hace reaccionar con un componente de poliisocianato formador de espuma en presencia de componente aditivo formador de espuma (por ejemplo, que incluye aditivos tales como un agente soplador, un tensioactivo y/o un catalizador). Se puede usar un catalizador gelificante fuerte ya que el poliol PIPA contiene principalmente hidroxilos secundarios, por lo tanto, tiene una reactividad baja hacia el poliisocianato durante la formación de espuma. En el procedimiento de formación de espuma en bloque, los materiales de partida que incluyen el poliol PIPA y el componente de poliisocianato formador de espuma (y pueden incluir al menos una porción del componente aditivo formador de espuma opcional) pueden mezclarse y dispensarse en una región (por ejemplo, un canal), en el que los materiales de partida reaccionan y se elevan sin restricciones o con una restricción mínima (como el peso de una película de plástico superpuesta). El poliol PIPA no está limitado al uso en un procedimiento de formación de espuma en bloque, por ejemplo, se puede formar una espuma de poliuretano en un molde abierto o cerrado (por ejemplo, se puede usar un procedimiento de molde abierto o cerrado conocido por un experto en la materia), en que los materiales de partida reaccionan y se elevan con la restricción de una estructura de moldeo abierta o cerrada.

Para formar la espuma de poliuretano flexible, un componente de poliol formador de espuma que incluye al menos el poliol PIPA se hace reaccionar con el componente de poliisocianato formador de espuma que incluye al menos un compuesto de poliisocianato. La reacción se produce en presencia del componente aditivo formador de espuma que puede incluir un catalizador soplador y/o gelificante, un tensioactivo, un agente soplador y/o un retardante de llama. Por ejemplo, la espuma de poliuretano flexible convencional puede prepararse a un índice de isocianato de 95 a 150 (por ejemplo, de 95 a 130, de 100 a 125, de 105 a 115). El índice de isocianato se mide como los equivalentes de isocianato en la mezcla de reacción para formar la espuma flexible, dividido por los equivalentes totales de materiales que contienen hidrógeno reactivo con isocianato en la mezcla de reacción, multiplicado por 100.

El poliol PIPA tiene un contenido de sólidos del 10 % en peso al 75 % en peso (por ejemplo, del 15 % en peso al 50 % en peso, del 10 % en peso al 40 % en peso, del 15 % en peso al 40 % en peso, del 20 % en peso al 40 % en peso, del 25 % en peso al 45 % en peso, del 15 % en peso al 30 % en peso, del 15 % en peso al 25 % en peso), basado en el peso total del poliol PIPA. El contenido de sólidos se refiere al peso de las partículas de PIPA como un porcentaje del peso total de la dispersión. El peso de las partículas de PIPA puede ser un peso calculado determinado según los métodos conocidos en la técnica. El poliol PIPA es un producto de reacción de una mezcla que incluye al menos el poliol de peso equivalente bajo, el compuesto de poliisocianato y el poliol base. La cantidad de poliol PIPA en el componente de poliol formador de espuma puede ser al menos el 5 % en peso (por ejemplo, del 5 % en peso al 100 % en peso, del 8 % en peso al 15 % en peso, del 12 % en peso al 20 % en peso, del 18 % en peso al 28 % en peso, del 26 % en peso al 50 % en peso, del 26 % en peso al 80 % en peso, del 50 % en peso al 100 % en peso, del 60 % en peso al 100 % en peso, del 70 % en peso al 100 % en peso, del 80 % en peso al 100 % en peso, del 90 % en peso al 100 % en peso, del 95 % en peso al 100 % en peso, del 98 % en peso al 100 % en peso), basado en el peso total

del componente de polioli formador de espuma. Por ejemplo, la cantidad de polioli PIPA en el componente de polioli formador de espuma puede tener al menos el 6 % en peso cerca de un contenido mayor de sólidos del 75 % en peso y puede tener al menos el 20 % en peso cerca de un contenido menor de sólidos del 20 % en peso, basado en el peso total del componente de polioli que forma la espuma. Las partículas de PIPA dispersadas pueden tener un diámetro de partícula de 0,05 µm a 20 µm. Por ejemplo, al menos el 90 % de la cantidad total de partículas de PIPA puede tener un tamaño de partícula menor que 10 µm (por ejemplo, de 0,05 µm a 9 µm, de 0,05 µm a 5 µm).

Además del polioli PIPA, el componente de polioli formador de espuma puede incluir al menos un poliéter polioli derivado de óxido de propileno, óxido de etileno y/u óxido de butileno. Por ejemplo, el componente de polioli que forma espuma puede incluir un polioxipropilen-polioxietilen-poliéter triol que tiene un peso molecular de 3000 g/mol a 3500 g/mol. El polioxipropilen-polioxietilen-poliéter triol puede tener un contenido de óxido de etileno que sea menor que el 15 % (siendo el resto óxido de propileno) y tener un contenido menor que el 20 % de grupos hidroxilo primarios (p. ej., menor que el 10 % de grupos hidroxilo primarios), basado en el número total de grupos hidroxilo en el polioxipropilen-polioxietilen-poliéter-triol. El contenido global de sólidos del componente de polioli formador de espuma se ajusta mediante la inclusión de al menos un poliéter polioli, por ejemplo, de modo que el contenido global de sólidos sea del 2 % en peso al 50 % en peso (por ejemplo, del 2 % en peso al 30 % en peso, del 5 % en peso al 25 % en peso, del 7 % en peso al 20 % en peso). Por ejemplo, si el componente de polioli formador de espuma incluye el 50 % en peso del polioli PIPA que tiene el contenido de sólidos del 15 % en peso al 25 % en peso y del 50 % en peso de un poliéter polioli, el contenido global de sólidos del componente de polioli formador de espuma es del 7,5 % en peso al 12,5 % en peso, basado en el peso total del componente de polioli que forma espuma. Según realizaciones ejemplares, el contenido global de sólidos del componente de polioli formador de espuma es del 7,5 % en peso al 25 % en peso.

El componente de poliisocianato formador de espuma incluye al menos un compuesto de poliisocianato. El compuesto de poliisocianato es un poliisocianato aromático, cicloalifático o alifático. Los ejemplos de compuestos de poliisocianato incluyen diisocianato de m-fenileno (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, diisocianato de naftileno y bis(isocianatometil)ciclohexano. De acuerdo con realizaciones ejemplares, el componente de poliisocianato incluye TDI o MDI, por ejemplo, disponible de The Dow Chemical Company con los nombres comerciales VORANATE e ISONATE. Por ejemplo, el componente de poliisocianato puede incluir una mezcla de diferentes isómeros de TDI o MDI, como una mezcla que incluye del 60 % al 85 % del isómero-2,4' de TDI y del 15 % al 40 % del isómero-2,6' de TDI.

El componente aditivo formador de espuma puede incluir al menos un catalizador de estaño (es decir, un catalizador a base de estaño). Ejemplos de catalizadores a base de estaño incluyen octoato estannoso, carboxilato estannoso, cloruro estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestano, dilaurato de dibutilestano y otros compuestos de estaño de la fórmula $\text{SnR}_n(\text{O})_{4-n}$, en donde R es un grupo alquilo o arilo y n es 0-2. Un catalizador a base de estaño ejemplar incluye dilaurato de dibutilestano (DBTDL), pero el DBTDL puede no ser adecuado para su uso en espuma de bloque flexible (p. ej., debido a problemas de toxicidad y no se degrada durante la formación de espuma, por lo tanto, cataliza retrorreacciones durante el envejecimiento de la espuma, lo que conduce, así, a espumas con características de envejecimiento deficientes).

De acuerdo con una realización ejemplar, el catalizador de estaño es octoato estannoso. Por ejemplo, el octoato estannoso puede ser el único componente a base de estaño en la mezcla de reacción para formar la espuma flexible convencional. La cantidad de octoato estannoso del catalizador de estaño puede ser menor que 0,15 partes (por ejemplo, menor que 0,13 partes, de 0,0001 a 0,14 partes, de 0,01 partes a 0,12 partes) por 100 partes en peso del componente de polioli que forma la espuma. Por ejemplo, el octoato estannoso puede descomponerse durante la formación de espuma y generar ácido 2-etilhexanoico y/o ácido 2-etilcaproico libres, en la espuma terminada proporciona COV no deseados y tiene un olor desagradable. De acuerdo con las realizaciones, la cantidad del catalizador de estaño (tal como el catalizador de octoato estannoso) usado con el polioli PIPA para formar la espuma de poliuretano convencional puede ser menor que la usada normalmente en la técnica de las espumas flexibles convencionales (por ejemplo, usada con otros polioles poliméricos tales como el polioli SAN) para que se pueda realizar una reducción en los compuestos orgánicos volátiles (COV). Por ejemplo, el contenido de COV puede medirse en términos de microgramos del contenido de compuestos orgánicos volátiles por gramo de espuma usando el método de prueba VDA 278 (Desorción térmica de emisiones orgánicas para la caracterización de materiales no metálicos para automóviles).

Según una realización ejemplar, el catalizador de estaño es un carboxilato estannoso, por ejemplo, a base de ácidos grasos con cadenas de 6 a 18 átomos de carbono, con y sin insaturación, como ácido 2-etilcaproico, ácido 2-butiloctanoico, ácido 2-hexildecanoico, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido oleico. El uso de sales estannosas de peso molecular alto puede reducir los COV, pero podría afectar negativamente a las características de envejecimiento de la espuma o a otras propiedades de la espuma.

Aunque el catalizador de estaño representa una pequeña porción del peso total de los materiales de partida usados para hacer la espuma flexible convencional, una disminución de al menos el 45 % de la cantidad total de catalizador de estaño usada se ha correlacionado con una reducción significativa en ácido 2-etilcaproico, por lo tanto, sobre el contenido global de COV (por ejemplo, para permitir que el producto final sea etiquetado como con contenido bajo de COV en vista de las regulaciones actuales en varios países). Además, la reducción en el contenido de COV (por

ejemplo, estireno y ácido 2-etilhexanoico) se ha relacionado con una reducción en el olor del producto de espuma final. De acuerdo con las realizaciones, mediante el uso del poliol PIPA para formar espuma de poliuretano flexible convencional, el contenido de COV se reduce debido tanto a la reducción (o exclusión) de la cantidad de catalizador de estaño necesaria como a la exclusión de cualquier poliol SAN. Además, mediante la eliminación de los polioles SAN se puede realizar una reducción del olor y del contenido de ácido 2-etilhexanoico en el producto de espuma final.

El catalizador de estaño puede usarse junto con otro u otros catalizadores más, por ejemplo, al menos un catalizador soplador, al menos un catalizador gelificante y/o al menos un catalizador reactivo. Por ejemplo, el catalizador de estaño se puede usar con uno o más catalizadores de amina, por ejemplo, catalizadores de amina terciaria. Ejemplos de catalizadores de amina incluyen trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N, N-dimetilbencilamina, N, N-dimetiletanolamina, N, N, N', N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N, N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobis(2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil) éter, trietilendiamina y dimetilalquilaminas donde el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. Otros catalizadores que pueden usarse incluyen, por ejemplo, un catalizador de amidina cíclico, un catalizador de fosfina terciaria, un catalizador a base de quelato metálico, ácido, un catalizador a base de sal metálica y/o una sal metálica de catalizador a base de ácido orgánico. Las realizaciones ejemplares pueden incluir polioles autocatalíticos usados junto con los catalizadores de estaño y opcionalmente junto con otro u otros catalizadores más.

El componente aditivo formador de espuma puede incluir al menos un agente soplador opcional. Los agentes sopladores ejemplares incluyen agua, cloruro de metileno, dióxido de carbono, clorofluorocarbonos de punto de ebullición bajo, fluorocarbonos e hidrocarburos. Por ejemplo, se puede usar agua en una cantidad de 0,0001 partes a 7,0 partes (por ejemplo, de 0,01 partes a 6,0 partes, de 2,5 partes a 5,0 partes, etc.) en peso por 100 partes en peso del componente de poliol que forma la espuma.

Se puede usar un agente soplador a base de cloruro de metileno en una cantidad de 3 partes a 30 partes (por ejemplo, de 5 partes a 15 partes, de 5 partes a 10 partes, etc.) en peso por 100 partes en peso del componente de poliol que forma la espuma. De acuerdo con una realización ejemplar, el producto de espuma se puede producir al vacío a espumación de presión variable (VPF, en inglés) de acuerdo con las propiedades deseadas de la espuma. El componente aditivo formador de espuma puede incluir al menos un tensioactivo estabilizador de espuma opcional, por ejemplo, que ayuda a estabilizar las burbujas de gas formadas por el agente soplador durante el procedimiento de formación de espuma. Por ejemplo, el tensioactivo estabilizador de la espuma puede ser un tensioactivo de silicona que se conoce en la técnica (tal como un tensioactivo de organosilicona). El componente aditivo formador de espuma puede incluir un reticulante, un extendedor de cadena, un abridor de celdas, un relleno (como melamina y/o carbonato de calcio), un retardante de llama, un pigmento, un colorante, un agente de refuerzo, un biocida, un conservante y/o un antioxidante.

La espuma de poliuretano flexible convencional formada usando el poliol PIPA y una cantidad menor de catalizador a base de estaño, según las realizaciones, tiene excelentes propiedades, incluido el envejecimiento de la espuma, en un rango de contenido de sólidos y densidades (15 kg/m³ y 50 kg/m³) de las espumas resultantes, por ejemplo, en comparación con una espuma flexible convencional formada usando el poliol SAN y una cantidad mayor de catalizador de estaño. Por ejemplo, el tiempo de soplado puede ser menor que 130 segundos, una desviación de la fuerza de compresión con una desviación del 40 % puede ser mayor que 4,0 kPa y/o una resistencia al desgarro puede ser de al menos 295 N. La resistencia de la espuma está por debajo del 45 %.

Con respecto a la formación del poliol PIPA para usar en la formación de la espuma de poliuretano convencional, se prepara una mezcla de reacción que incluye al menos el poliol de peso equivalente bajo, el componente de poliisocianato, el poliol base (por ejemplo, que es un poliéter poliol líquido a 23 ° C), y al menos un catalizador tal como un catalizador sin estaño por razones medioambientales. El catalizador sin estaño excluye sustancialmente cualquier estaño para que se denomine sin estaño. Ejemplos de catalizadores sin estaño incluyen aminas terciarias y sales de zinc o bismuto, por ejemplo, ricinoleato de zinc (Kosmos 54, disponible de Evonik). La cantidad de catalizador sin estaño usado puede ser del 0,01 % en peso al 1 % en peso (por ejemplo, del 0,02 % en peso al 0,5 % en peso, del 0,02 % en peso al 0,1 % en peso) basado en el peso total de los agentes reaccionantes formadores de PIPA. Según una realización ejemplar, la mezcla de reacción para formar el poliol PIPA excluye sustancialmente cualquier catalizador a base de estaño, por ejemplo, incluye solo uno o más catalizadores sin estaño tales como un catalizador de zinc (por ejemplo, un catalizador de carboxilato de zinc). Como se analizó en, por ejemplo, la Patente de EE. UU n.º 6,576,682 (véase la tabla 4) dicho tipo de catalizador puede tener un efecto muy leve sobre la transpirabilidad de las espumas de poliuretano en comparación con el octoato estannoso.

La mezcla de reacción puede agitarse y el poliol de peso equivalente bajo y el poliol base pueden reaccionar con el componente de poliisocianato para formar el poliol PIPA (por ejemplo, en forma de dispersión). Finalmente, la mezcla de reacción puede incluir de 1 a 30 (por ejemplo, de 1 a 20, de 5 a 15, de 6,5 a 9,5) partes en peso del poliol de peso equivalente bajo, de 1 a 50 (por ejemplo, de 1 a 30, de 5 a 20, de 10 a 15) partes en peso del poliisocianato y 100 partes en peso del poliol base.

El componente de poliol para formar el poliol PIPA incluye el poliol de peso equivalente bajo, que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio numérico menor que 80 g/equivalente-mol (por ejemplo, menor que 75, de 50 a 75). El poliol de peso equivalente bajo puede tener de 2 a 6 grupos hidroxilo (por ejemplo, de 2 a 4, de 2 a 3) por molécula.

El poliol de peso equivalente bajo puede incluir al menos dos grupos hidroxilo primarios por molécula y cualquier grupo hidroxilo adicional opcional puede ser grupo hidroxilo secundario. En el poliol PIPA, el poliol de peso equivalente bajo se puede dispersar en el poliol base en forma de pequeñas gotitas. Puede que no sea necesario un gran exceso de poliol de peso equivalente bajo y la cantidad de poliol de peso equivalente bajo usado puede ser suficiente para consumir los grupos isocianato proporcionados en la mezcla de reacción. Por ejemplo, el índice para formar el poliol puede ser de 30 a 200 (por ejemplo, de 30 a 175, de 30 a 150, de 40 a 125, de 40 a 120, de 50 a 110, de 90 a 105) para equivalentes de los grupos hidroxilo del poliol de peso equivalente bajo por equivalente de grupos isocianato. El índice de isocianato se mide como los equivalentes de isocianato en la mezcla de reacción para formar el poliol PIPA, dividido por los equivalentes totales de materiales que contienen hidrógeno reactivo con isocianato en la mezcla de reacción, multiplicado por 100. Considerado de otra manera, el índice de isocianato es la relación de grupos isocianato sobre átomos de hidrógeno reactivos con isocianato presentes en la mezcla de reacción, dada como un porcentaje.

En términos de peso, el poliol de peso equivalente bajo puede usarse en una cantidad de 1 parte a 50 partes (por ejemplo, de 2 partes a 30 partes, de 3 partes a 15 partes, de 3 partes a 10 partes, de 3 partes a 7 partes) en peso por 100 partes en peso del poliol base. Los polioles ejemplares de peso equivalente bajo incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiletano, pentaeritritol, eritritol y sacarosa. Otras aminas ejemplares incluyen dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina y diisopropanolamina. Por ejemplo, la trietanolamina puede usarse sola o como una mezcla con uno o más de los anteriores (incluyendo dicha mezcla del 75 % en peso al 99,9 % en peso de trietanolamina y del 0,01 % en peso al 25 % en peso de otro poliol de peso molecular bajo que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio numérico menor que 80, basado en el peso total de la mezcla). Al menos el otro poliol o la otra amina pueden representar del 0 % en peso al 25 % en peso del peso total del componente de poliol.

Otra opción es combinar el poliol de peso molecular bajo con una amina tal como una amina primaria o secundaria para introducir restos poliurea (PHD) en las partículas de PIPA. Por ejemplo, se puede usar una amina primaria. Los ejemplos incluyen dicitohexilamina (DCHA), ciclohexilamina (CHA), etilendiamina (EDA), isoforona diamina (IPDA), trisaminopropilamina, Laromine™ de BASF y polietereaminas Jeffamine® de Huntsman. Como las aminas primarias reaccionan más rápido que la TEOA con el isocianato, pueden considerarse como «simientes *in situ*» para la formación de partículas finas de PIPA.

El componente de poliisocianato para formar el poliol PIPA, que se proporciona por separado del componente de poliisocianato formador de espuma, incluye al menos un compuesto de poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato promedio numérico que es menor que 225 g/equivalente-mol (por ejemplo, menor que 175 g, de 50 g a 175 g, de 70 g a 150 g). El compuesto componente de poliisocianato puede ser un poliisocianato aromático, cicloalifático o alifático. Los ejemplos de poliisocianatos incluyen diisocianato de m-fenileno (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, diisocianato de naftileno y bis(isocianometil)ciclohexano. El componente de poliisocianato y el componente de poliisocianato formador de espuma pueden tener la misma composición. De acuerdo con realizaciones ejemplares, el componente de poliisocianato incluye TDI o MDI, por ejemplo, disponibles de The Dow Chemical Company con los nombres comerciales VORANATE e ISONATE. Por ejemplo, el componente de poliisocianato puede incluir una mezcla de diferentes isómeros de TDI o MDI, como una mezcla que incluye del 60 % al 85 % del isómero-2,4' de TDI y del 15 % al 40 % del isómero-2,6' de TDI.

El poliol base para formar el poliol PIPA incluye al menos un poliéter líquido que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 200 g/equivalente-mol a 1500 g/equivalente-mol (por ejemplo, de 250 a 1400, de 400 a 1300, de 800 a 1250). Los grupos hidroxilo del poliol base son principalmente hidroxilos secundarios y pueden incluir solo cantidades minoritarias de hidroxilos primarios. Al menos el 80 %, al menos el 85 %, al menos el 90 %, al menos el 92 %, al menos el 95 % y/o al menos el 98 % de la cantidad total de grupos hidroxilo en el poliol base son hidroxilos secundarios. Por el contrario, el poliol base puede contener no más del 20 %, no más del 15 %, no más del 10 %, no más del 8 %, no más del 5 % y/o no más del 2 % de hidroxilos primarios basado en la cantidad total de grupos hidroxilo en el poliol base. Por ejemplo, el poliol base puede ser un poliol portador de polioxipropileno o un poliol portador de polioxipropileno-polioxietileno que tiene un contenido bajo de óxido de etileno (por ejemplo, menor que el 12 % en peso basado en una alimentación mixta). El poliol base puede tener una funcionalidad hidroxilo nominal de al menos 2,0 (por ejemplo, puede ser un diol o un triol). Por ejemplo, el hidroxilo funcional nominal es al menos 2,5; al menos 3,0; de 2,5 a 6,0 y/o de 2,5 a 4,2. El peso equivalente de hidroxilo promedio numérico del poliol base puede ser de 205 g/equivalentes-mol a 1500 g/equivalentes-mol (por ejemplo, de 300 a 1400, de 500 a 1300, de 600 a 1350, de 700 a 1200, de 900 a 1100). Si el poliol base es una mezcla de dos o más polioles base hechos por separado, los polioles base independientemente tienen un peso equivalente de hidroxilo promedio de 200 a 6000.

El poliol base puede ser un poliéter poliol que es un homopolímero o copolímero que incluye óxido de propileno. Por ejemplo, el poliol base puede ser un polímero de óxido de propileno que incluye del 0 % al 10 % (por ejemplo, del 0 % al 2 %) de grupos hidroxilo primarios basado en la cantidad total de grupos hidroxilo en el homopolímero de óxido de propileno. La selección de un catalizador para formar el poliol base puede tener un efecto sobre el porcentaje de grupos hidroxilo primarios presentes en el poliol base resultante. Por ejemplo, los homopolímeros a base de óxido de propileno hechos con catalizadores de metales alcalinos pueden incluir un porcentaje menor que el 2 % de grupos hidroxilo primarios, mientras que los homopolímeros a base de óxido de propileno hechos usando complejos catalizadores de cianuro de metal doble pueden tener hasta aproximadamente el 8 % de grupos hidroxilo primarios,

basado en la cantidad total de grupos hidroxilo en el homopolímero de óxido de propileno. De acuerdo con una realización ejemplar, el poliol base es triol que es un homopolímero de polioxipropileno que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1350 y que tiene del 95 % al 100 % de grupos hidroxilo secundarios.

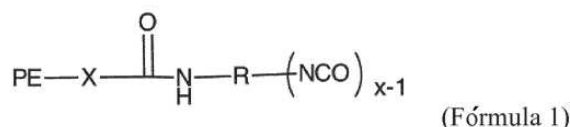
Los copolímeros ejemplares incluyen copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno que se preparan polimerizando una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno (por ejemplo, para formar copolímeros de polioxipropileno-polioxietileno que tienen un contenido de polioxietileno del 0,5 % en peso al 30 % en peso, del 0,5 % en peso al 20 % en peso y/o del 0,5 % en peso al 15 % en peso). Otro copolímero ejemplar incluye copolímeros de bloque que contienen uno o más bloques internos de polimerizado de uno de óxido de propileno y óxido de etileno y bloques terminales del otro, de óxido de propileno y óxido de etileno. El bloque terminal puede representar del 0,5 % en peso al 30 % en peso, del 0,5 % en peso al 20 % en peso y/o del 0,5 % en peso al 15 % en peso del copolímero de bloque. De acuerdo con una realización ejemplar, el poliol base es un triol que es un copolímero (por ejemplo, copolímero aleatorio o copolímero de bloque) del 80 % en peso al 99,5 % en peso de polioxipropileno y del 0,5 % en peso al 20 % en peso de polioxietileno que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1350 y que tiene del 95 % al 100 % de grupos hidroxilo secundarios.

El poliol base se puede preparar polimerizando el óxido de propileno, el óxido de etileno y/o el óxido de butileno en presencia de un compuesto iniciador o una mezcla de compuestos iniciadores. El iniciador puede incluir al menos dos átomos de hidrógeno oxalquilables. Los grupos hidroxilo, los grupos amino primarios, los grupos amino secundarios y los grupos tiol son ejemplos de grupos que contienen átomos de hidrógeno oxalquilables. Los iniciadores ejemplares son glicerina, agua, etilenglicol, propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, ciclohexanodimetanol, metilamina, etilamina, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, eritritol, sacarosa, sorbitol, manitol, dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, etilendiamina, toluendiamina y propanodiamina. Se pueden usar mezclas de dos o más de los iniciadores anteriores. Por ejemplo, el iniciador puede ser glicerina.

La mezcla para formar el poliol PIPA puede incluir además el componente aditivo opcional (que en algunas realizaciones ejemplares puede excluirse) que incluye un estabilizador (que incluye, por ejemplo, un estabilizador sin base de silicona que es diferente del poliol PIPA) y/o agua. La mezcla puede incluir el estabilizador en una cantidad del 0 % en peso al 10 % en peso y/o el agua en una cantidad del 0 % en peso al 2 % en peso, basado en el peso total de la mezcla agitada. Sin la intención de limitarse a esta teoría, al incluir el estabilizador y/o pequeñas cantidades de agua se pueden formar polioles PIPA estables con viscosidades bajas y tamaños de partícula pequeños dispersados en el poliol base, que tiene principalmente grupos hidroxilo secundarios, en la producción de espumas convencionales.

El estabilizador, si se usa, puede ser un compuesto sin base de silicona y que no sea un poliol PIPA previamente formado (por ejemplo, no es un poliol PIPA simiente). El estabilizador puede incluir un poliéter funcionalizado que sea un poliéter lineal o ramificado que tenga al menos un segmento de poliéter con un peso molecular de 200 a 8000. El poliéter funcionalizado puede tener al menos un extremo que termine independientemente con un grupo isocianato o un grupo reactivo con isocianato unido al poliéter funcionalizado a través, por ejemplo, de un grupo urea y/o un grupo uretano. El grupo reactivo con isocianato puede ser, por ejemplo, un grupo hidroxilo, un grupo amino primario, un grupo amino secundario o un grupo epoxi. Todo o una parte del poliéter funcionalizado puede incluir al menos uno seleccionado del grupo: un grupo biuret, un grupo isocianurato, un grupo urea y un grupo alofanato.

Por ejemplo, el poliéter funcionalizado puede tener la siguiente estructura:

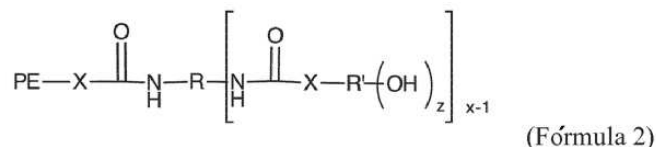


En la fórmula 1, R representa el resto, después de la retirada de un grupo isocianato, de un poliisocianato que tiene la estructura $\text{R}-(\text{NCO})_x$. Además, x en la fórmula 1 y en $\text{R}-(\text{NCO})_x$ representa el número de grupos isocianato iniciales en el compuesto de poliisocianato usados para hacer el poliéter funcionalizado (por ejemplo, x puede ser un número del 2 al 6). En la fórmula 1, PE representa una cadena de poliéter que tiene un peso molecular de 200 a 8000 y X representa un átomo de oxígeno o un grupo NH. Por ejemplo, PE puede ser el resto, después de la reacción con un grupo isocianato, de un poliéter monol o una poliéter monoamina. El monol o la monoamina se pueden preparar por polimerización de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno y/o tetrahidrofurano en presencia de un compuesto iniciador (como metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, fenol y/o alcohol bencílico).

El poliéter funcionalizado que se muestra en la fórmula 1 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 8000 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 6000, más preferiblemente de 600 a 4000, aún más preferiblemente de 700 a 3000 y en algunas realizaciones de 1000 a 3000. Se prefieren los poliéter monoles. El poliéter puede ser lineal o ramificado, pero se prefieren los poliéteres lineales.

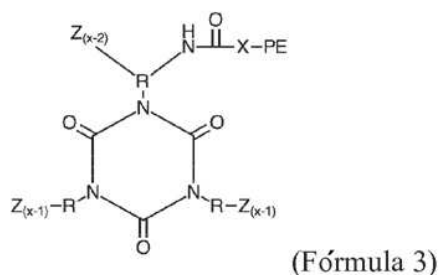
Los grupos isocianato de los poliéteres funcionalizados anteriores se pueden taponar con un compuesto que reemplaza los grupos isocianato con uno o más grupos reactivos con isocianato. Dicho compuesto de taponamiento puede ser, por ejemplo, un poliol o aminoalcohol, cada uno de los cuales reemplaza los grupos isocianato con grupos hidroxilo. Los grupos reactivos con isocianato están unidos al segmento de poliéter del poliéter funcionalizado a través

Así, de acuerdo con otra realización ejemplar, el poliéter funcionalizado puede tener la siguiente estructura:

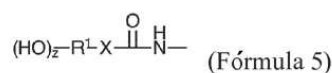
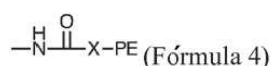


En la fórmula 2, PE representa una cadena de poliéter que tiene un peso molecular de 200 a 8000, X representa un átomo de oxígeno o un grupo NH, R' representa un resto después de la retirada de grupos hidroxilo o amino de un poliol o aminoalcohol, y z puede ser un número del 1 al 5, del 1 al 2.

Según otro ejemplo de realización, el poliéter funcionalizado puede tener la siguiente estructura:



En la fórmula 3, PE representa una cadena de poliéter que tiene un peso molecular de 200 a 8000, X representa un átomo de oxígeno o un grupo NH, R representa el resto, después de la retirada de un grupo isocianato, de un poliisocianato que tiene la estructura R-(NCO)_x, R' representa el resto de un agente de taponamiento de poliol, y z puede ser un número del 1 al 5, del 1 al 2. Además, Z independiente representa una de las siguientes estructuras (excepto que al menos una Z en la fórmula 3 esté representada por la fórmula 4):



La mezcla de reacción para preparar el estabilizador puede incluir al menos un compuesto de poliisocianato y el poliéter (PE) en una relación en peso de 10 : 90 a 90 : 10. El producto resultante de la mezcla de reacción puede incluir uno o más compuestos de isocianurato conteniendo al menos un segmento de poliéter que tenga un peso molecular de 500 a 5000 (por ejemplo, de 700 a 3000, de 700 a 2000) y que tenga un contenido de isocianato de al menos el 0,8 % por peso. De acuerdo con una realización ejemplar, el estabilizador puede incluirse en una cantidad de 0,1 partes a 15 partes (por ejemplo, de 0,5 partes a 10 partes, de 2,5 partes a 10 partes, de 5 partes a 10 partes) en peso por 100 partes en peso del poliol base. En el poliol PIPA, los grupos isocianato del estabilizador pueden reaccionar con el poliol de peso equivalente bajo para injertar las especies que contienen isocianato a las partículas de PIPA.

El poliol PIPA puede prepararse en presencia de agua, por ejemplo, del 0 % en peso al 2 % en peso, del 0 % en peso al 0,5 % en peso y/o del 0 % en peso al 0,15 % en peso, basado en el peso total de la mezcla agitada. El agua, cuando está presente, puede transportarse al procedimiento como una impureza en el poliol base, que como productos industriales podría contener potencialmente del 0,01 % en peso al 0,25 % en peso de agua basado en el peso total del producto de poliol disponible comercialmente. Por consiguiente, se busca la reducción y/o la minimización del agua transportada al sistema de reacción como una impureza y puede excluirse un procedimiento de adición de agua adicional al sistema de reacción.

El procedimiento para hacer el polioli PIPA se puede realizar en un procedimiento discontinuo, en un procedimiento semicontinuo o en un procedimiento continuo. El polioli base, el poliisocianato, el polioli de peso equivalente bajo, se puede añadir en cualquier orden a la mezcla de reacción. Por ejemplo, para formar el polioli PIPA, la reacción del polioli de peso equivalente bajo con el poliisocianato puede ocurrir en presencia del polioli base y el estabilizador, o puede realizarse una reacción previa entre el polioli base y el poliisocianato y se puede añadir después el polioli de peso equivalente bajo.

Por ejemplo, cuando se forma una mezcla de reacción previa, el procedimiento puede incluir combinar de 1 parte a 50 partes en peso del compuesto de poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato promedio que es menor que 225 y 100 partes en peso del poliéter polioli de base líquida que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio de al menos 200 y al menos el 80 % de grupos hidroxilo secundarios. El poliisocianato reacciona con el poliéter polioli mientras se mezcla para producir una mezcla de reacción previa que contiene polioli base sin reaccionar, compuesto de poliisocianato sin reaccionar y uno o más aductos que contienen grupos isocianato del polioli base con el poliisocianato. Luego, el polioli de peso equivalente bajo que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio menor que 80 y opcionalmente poliisocianato adicional se dispensan en la mezcla de reacción previa, por ejemplo, se puede proporcionar suficiente polioli de peso equivalente bajo para consumir los grupos isocianato en la mezcla de reacción previa. Por ejemplo, se añaden de 1 a 30 partes del polioli de peso equivalente bajo. El polioli de peso equivalente bajo reacciona con los grupos isocianato para formar partículas de poliadición de poliisocianato dispersadas en el polioli base (es decir, el poliéter polioli de base líquida). La reacción previa puede formarse juntando continuamente el poliéter polioli de base líquida y el poliisocianato en un compartimento de mezcla para formar una mezcla que se introduce continuamente en un reactor tubular, y el polioli de peso equivalente bajo y el poliisocianato adicional opcional pueden añadirse aguas abajo del reactor tubular.

La reacción de formación de PIPA se puede realizar a una temperatura de, por ejemplo, 0 °C a 100 °C (por ejemplo, de 10 °C a 70 °C, de 20 °C a 60 °C). Una temperatura elevada puede ser deseable para reducir el tiempo de reacción, pero puede no ser necesaria (por ejemplo, en función del uso de un catalizador adecuado). La mezcla luego se deja reaccionar. Se puede aplicar enfriamiento si es necesario para evitar aumentos excesivos de temperatura debido al calor de reacción exotérmica.

Si el estabilizador contiene grupos isocianato o se añade como una mezcla con otro u otros compuestos más que contienen isocianato, se puede combinar con el poliisocianato (si se necesita poliisocianato adicional) y la combinación resultante se introduce en el procedimiento de formación de polioli PIPA. De acuerdo con otras realizaciones ejemplares, el estabilizador se puede introducir por separado del poliisocianato, en cualquier orden o simultáneamente. El polioli de peso equivalente bajo puede introducirse antes, simultáneamente, o después de un estabilizador que contiene isocianato y poliisocianato adicional (si se añade alguno).

De acuerdo con realizaciones ejemplares, se puede evitar una etapa adicional de filtrado del polioli PIPA y/o separación del polioli PIPA. Por ejemplo, en el polioli PIPA se puede evitar la formación de aglomerados inestables, así, se puede excluir un procedimiento de filtración. Por el contrario, cuando se forman polioles SAN, una vez completada la reacción, el polioli se puede eliminar o tratar de otro modo, por ejemplo, para retirar materiales no reaccionados y/o subproductos de reacción volátiles. Se puede realizar la separación, por ejemplo, aplicando vacío a una temperatura elevada, y se puede burbujear un agente de separación por el producto para facilitar la retirada de estos materiales. El filtrado de los polioles SAN puede ser necesario debido a la presencia de aglomerados inestables.

De acuerdo con las realizaciones, las espumas convencionales pueden hacerse usando polioles PIPA hechos de acuerdo con las realizaciones analizadas en la Solicitud de Patente Provisional de EE. UU. n.º 61/877,287 (presentada el 13 de septiembre de 2013). De acuerdo con otras realizaciones, las espumas convencionales pueden hacerse usando polioles PIPA hechos de acuerdo con las realizaciones analizadas en la Solicitud de Patente Provisional de EE. UU. n.º 61/877,290 (presentada el 13 de septiembre de 2013). Por ejemplo, las espumas de poliuretano se pueden hacer usando al menos un polioli PIPA, que se selecciona del polioli A PIPA al polioli J PIPA que se analiza a continuación. De acuerdo con realizaciones ejemplares, se pueden usar diversas combinaciones de polioli A PIPA a polioli J PIPA.

El polioli A PIPA tiene un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 % en un polioli portador, un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 g/mol y al menos el 90 % de los grupos hidroxilo secundarios. El polioli PIPA ejemplar se prepara mezclando en un primer recipiente, a temperatura ambiente, aproximadamente dos partes en peso del isocianato de TDI con dos partes en peso de un copolímero de bloque monofuncional lineal (que tiene aproximadamente del 80 % al 90 % de óxido de propileno y aproximadamente del 10 % al 20 % de óxido de etileno y un peso molecular de al menos 1000 g/mol y no más de 1800 g/mol) en presencia de un catalizador (por ejemplo, se pueden encontrar ejemplos de Air Products como Polycat® 45 y Polycat® 46). Se deja que la reacción continúe durante un par de horas y luego se puede hacer reaccionar con un exceso de trietanolamina (TEOA). En un segundo recipiente, a temperatura ambiente, se preparan aproximadamente 9 partes en peso del isocianato con 72 partes en peso de un polioxipropilén poliéter triol (que tiene un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 g/mol) en un mezclador de laboratorio de alta velocidad. Después, se añaden aproximadamente de 6,8 a 7,2 partes en peso de trietanolamina, aproximadamente de 0,15 a 0,3 partes en peso de un catalizador de carboxilato de zinc y aproximadamente de 1,8 a 2,2 partes en peso del producto de reacción del primer recipiente durante sesenta segundos con agitación continua para preparar el polioli A PIPA ejemplar. El polioli A PIPA resultante puede ser un polioli PIPA

estable con el 20 % de sólidos y un tamaño de partícula por debajo de 10 micrómetros.

El poliol B PIPA tiene un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 % en un poliol portador, un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 g/mol, y al menos el 90 % de grupos hidroxilo secundarios, y se forma usando el procedimiento descrito con respecto al poliol A PIPA, arriba, premezclando el estabilizador con el isocianato cuando se produce el poliol PIPA. El poliol B PIPA resultante puede ser un poliol PIPA estable con el 20 % de sólidos y un tamaño de partícula por debajo de 10 micrómetros.

El poliol C PIPA tiene un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 % en un poliol portador, un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 g/mol, y al menos el 90 % de grupos hidroxilo secundarios, y se forma usando el procedimiento descrito con respecto al poliol A PIPA, arriba, excepto que se usa Polycat® 41, Dabco® TMR, Dabco TMR-2 y/o Dabco TMR-30 como catalizador. El poliol C PIPA resultante puede ser un poliol PIPA estable con el 20 % de sólidos y un tamaño de partícula por debajo de 10 micrómetros.

El poliol D PIPA tiene un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 % en un poliol portador, un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 g/mol, y al menos el 90 % de grupos hidroxilo secundarios, y se forma usando el procedimiento descrito con respecto al poliol A PIPA, arriba, excepto que se usa una parte del isocianato con 2 a 4 partes del copolímero de bloque monofuncional lineal. El poliol D PIPA resultante puede ser un poliol PIPA estable con el 20 % de sólidos y un tamaño de partícula por debajo de 10 micrómetros.

El poliol E PIPA tiene un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 % en un poliol portador, un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 g/mol, y al menos el 90 % de grupos hidroxilo secundarios, y se forma usando el procedimiento descrito con respecto al poliol A PIPA, excepto que se usa un copolímero de bloque monofuncional lineal con el 100 % de PO, que contiene aproximadamente 0,2 partes de agua. El poliol E PIPA resultante puede ser un poliol PIPA estable con el 20 % de sólidos y un tamaño de partícula por debajo de 10 micrómetros.

El poliol F PIPA es similar al poliol E PIPA, excepto que contiene una pequeña cantidad adicional de partículas de PHD obtenidas con una cantidad de 0,1 a 1 partes de una amina primaria como coagente reaccionante con TEOA.

El poliol G PIPA tiene un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 % en un poliol portador, un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 g/mol y al menos el 90 % de grupos hidroxilo secundarios, y se forma usando un procedimiento que consiste en mezclar previamente el poliol con el catalizador de carboxilato de zinc, añadiendo TDI como isocianato, agitando durante 60 a 120 segundos a temperatura ambiente para dejar que comience la reacción, vertiendo TEOA en la mezcla reactiva todavía bajo agitación y continuando la mezcla durante otros 5 a 10 minutos. El poliol G PIPA resultante puede ser un poliol PIPA estable con el 20 % de sólidos y un tamaño de partícula por debajo de 10 micrómetros.

El poliol H PIPA tiene un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 % en un poliol portador, un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 g/mol, y al menos el 90 % de grupos hidroxilo secundarios usando el procedimiento que consiste en mezclar previamente el poliol con Dabco 33 LV o Nixax™ A-33 como catalizador, añadiendo el isocianato TDI, agitando durante 60 a 120 segundos a temperatura ambiente para permitir que comience la reacción, vertiendo TEOA en la mezcla reactiva todavía bajo agitación y continuando la mezcla durante otros 5 a 10 minutos. El poliol H PIPA resultante puede ser un poliol PIPA estable con el 20 % de sólidos y un tamaño de partícula por debajo de 10 micrómetros.

El poliol I PIPA tiene un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 % en un poliol portador, un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 g/mol y al menos el 90 % de grupos hidroxilo secundarios usando el procedimiento descrito con respecto al poliol F PIPA, excepto que se usa el MDI polimérico como isocianato. El poliol I PIPA resultante puede ser un poliol PIPA estable con el 20 % de sólidos y un tamaño de partícula por debajo de 10 micrómetros.

El poliol J PIPA es similar al poliol H PIPA y el poliol I PIPA, excepto que contiene una pequeña cantidad adicional de partículas de PHD obtenidas con 0,1 a 1 parte de una amina primaria como coagente reaccionante con TEOA.

Todas las partes y los porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario. Los términos modificado por combustión, resistente a la llama y términos similares, como se usan en la presente memoria, se refieren al rendimiento de un material en pruebas de inflamabilidad de laboratorio, y no se pretende que describan el rendimiento en condiciones reales de incendio.

Ejemplos

Los siguientes materiales se usan principalmente:

Isocianato

Una mezcla de diisocianato de tolueno (TDI) de diisocianato de 80% en peso de 2,4'-tolueno y 20 % en peso de diisocianato de 2,6'-tolueno (disponible como VORANATE™ T80 de The Dow Chemical Company).

Poliol A

Un poliol que es un polioxipropilen poliéter triol, que tiene un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 g/mol (disponible como VORANOL™ WK 3138 de The Dow Chemical Company). Menos del 10 % de los grupos hidroxilo del poliol A son grupos hidroxilo primarios.

5 Poliol SAN

Un poliol polimérico SAN que contiene un 40 % de sólidos y un triol de materia prima de peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 (disponible como VORALUX™ HL 400 de The Dow Chemical Company).

Tensioactivo de silicona

Un tensioactivo de organosilicona (disponible como Niaux™ L-620 de Momentive)

10 Catalizador de estaño

Octoato estannoso (disponible como Dabco® T9 de Air Products)

Niaux™ A-1

Un catalizador soplador a base de amina que incluye el 70 % de bis(2-dimetilaminoetil) éter (disponible de Momentive).

Dabco® 33 LV

15 Un catalizador gelificante a base de amina que incluye una disolución de trietilendiamina al 33 % en peso en dipropilenglicol (disponible en Air Products).

20 Un poliol PIPA ejemplar usado en la presente memoria tiene un contenido de sólidos del 20 % en un poliol portador que tiene un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 3000 g/mol. El poliol portador se hace polimerizando óxidos de alquileo con un catalizador de polimerización de hidróxido de potasio. Contiene y al menos el 98 % de grupos hidroxilo secundarios. El poliol PIPA se hace haciendo reaccionar trietanolamina con diisocianato de tolueno en presencia del poliol portador, un catalizador de uretano carboxilato de zinc y un estabilizador. No hay catalizador de estaño. La viscosidad del poliol PIPA ejemplar es de aproximadamente 2500 mPa*s (20 °C) y el 90 % de las partículas, en volumen, son menores que 5 µm.

25 Los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 5, 6 y A a F se preparan en un procedimiento de formación de bloques de acuerdo con las formulaciones de la tabla 1 y la tabla 2, a continuación. En particular, el componente de poliol (que incluye el poliol PIPA, el poliol SAN y/o el poliol A), los aditivos (es decir, el tensioactivo y los catalizadores de amina) y el agua se mezclan con el isocianato, de acuerdo con las formulaciones de la tabla 1 y la tabla 2. Después, se miden las propiedades de las muestras de espuma resultantes, como se analiza a continuación. Los componentes para las formulaciones de la tabla 1 y la tabla 2 se pesan con precisión en recipientes de capacidad adecuada, y el isocianato se pesa por separado. Todos los componentes se mantienen a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) durante la pesada y el procesamiento. Se usa un mezclador estático portátil para preparar las muestras en tres etapas. En la primera etapa, se prepara una premezcla que incluye los polioles y los aditivos. En la segunda etapa, el catalizador de estaño se mezcla con la premezcla. En la tercera etapa, el isocianato se añade a la premezcla para formar una mezcla de reacción (la formación de la mezcla de formación de reacción se considera como el momento en que comienza la reacción, es decir, t0). La mezcla de reacción se vierte luego en un recipiente adecuado y se deja crecer para formar muestras de espuma. Luego, las muestras de espuma se recuecen en un horno durante 5 minutos y se dejan curar más durante 24 horas a temperatura ambiente, antes de la prueba.

35 Con referencia a la tabla 1, a continuación, los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos A a D tienen un contenido global de sólidos del 20 % en el componente de poliol.

40

ES 2 811 802 T3

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. A	Ej. B	Ej. C	Ej. D		
Composición (partes en peso)										
Poliol PIPA	100	100	100	100	--	--	--	--		
Poliol SAN	--	--	--	--	50,0	50,0	50,0	50,0		
Poliol A	--	--	--	--	50,0	50,0	50,0	50,0		
Catalizador de estaño	0,12	0,12	0,09	0,09	0,24	0,24	0,18	0,18		
NIAX™ A-1	0,04	0,04	0,08	0,08	0,04	0,04	0,05	0,05		
DABCO® 33LV	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,10	0,10		
Tensioactivo de silicona	1,2	1,2	1,0	1,0	1,2	1,2	1,0	1,0		
Agua	4,65	4,65	3,55	3,55	4,65	4,65	3,55	3,55		
Propiedades de la composición										
Índice de isocianato	105	115	105	115	105	115	105	115		
Porcentaje de sólidos	20	20	20	20	20	20	20	20		
Propiedades de la espuma										
Densidad (kg/m³)			23,9	23,8	28,5	29,4	23,7	23,4	29,0	28,1
DFC @ 40 % (kPa)			6,7	8,0	6,6	8,7	6,6	8,8	6,7	6,8
Resistencia al desgarro (N)			351	348	356	297	387	311	556	428
Resiliencia (%)			23,3	24,8	30,3	29,0	26,3	22,3	29,8	28,0
Flujo de aire (pie cúbico estándar por minuto)			2,0	0,3	4,0	3,0	1,9	1,8	3,6	1,7
Flujo de aire (l/min)			56,6	8,5	113,2	85	53,8	51	102	48,1
Deformación permanente por compresión @ 75 % (%)			8,6	30,2	7,0	8,9	27,6	26,7	5,6	14,3

Con referencia a la tabla 1, arriba, el ejemplo 2 tiene un valor de flujo de aire relativamente más bajo junto con un valor de deformación permanente por compresión comparativamente mayor.

- 5 Con referencia a la tabla 2, a continuación, los ejemplos comparativos 5 y 6 y los ejemplos comparativos E y F tienen un contenido global de sólidos del 10 % en el componente de polioli.

Tabla 2

	Ej. 5	Ej. 6	Ej. E	Ej. F
Poliol PIPA	50,0	50,0	--	--
Poliol SAN	--	--	25,0	25,0
Poliol A	50,0	50,0	75,0	75,0
Catalizador de estaño	0,12	0,12	0,24	0,24
NIAX™ A-1	0,04	0,04	0,04	0,04
DABCO 33LV	0,08	0,08	0,08	0,08
Tensioactivo de silicona	1,2	1,2	1,2	1,2
Agua	4,65	4,65	4,65	4,65
Índice de isocianato	105	115	105	115
Porcentaje de sólidos	10	10	10	10
Densidad (kg/m³)	24,5	25,6	23,6	23,6
DFC @ 40 % (kPa)	5,1	6,5	4,7	6,4
Resistencia al desgarro @ 23 C (N)	406	323	416	310
Resiliencia (%)	29,3	29,3	29,0	24,8
Flujo de aire (pie cúbico estándar por minuto)	1,8	1,8	1,0	0,8
Flujo de aire (l/min)	51	51	28,3	22,7
Deformación permanente por compresión @ 75 % (%)	16,9	23,6	34,2	21,1

La sustitución de polioli SAN con el polioli PIPA permite una reducción (por ejemplo, al menos el 50 %) de octoato estannoso, lo que conduce a una reducción del contenido de ácido 2-etilcaproico y una eliminación de los COV de estireno y acrilonitrilo en la muestra resultante.

La densidad se mide de acuerdo con la norma ISO 3386. La DFC (es decir, la desviación de la fuerza de compresión) es una medida de la firmeza (o rigidez) con una desviación del 40 %, y la fuerza para desviar la muestra en un 40 % se mide de acuerdo con ISO 3386. La resistencia al desgarro es una medida de la cantidad de fuerza requerida para romper una muestra de espuma cuando se separa, y se mide de acuerdo con la norma ASTM D 3574. La resiliencia se mide de acuerdo con la norma ASTM D 3574. El flujo de aire a través de la espuma se mide de acuerdo con la norma ASTM D-3574. La deformación permanente por compresión al 75 % es una medida de la deformación permanente de una espuma después de haber sido comprimida al 75 % de su espesor original entre dos placas de metal durante un período de tiempo controlado y una condición de temperatura, y se mide de acuerdo con la norma ISO 1856.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar una espuma de poliuretano flexible convencional, comprendiendo el procedimiento:
proporcionar un componente de polioli que incluye un polioli PIPA que es una dispersión que tiene un contenido de sólidos del 15 % al 75 % en peso, basado en el peso total del polioli PIPA, preparándose el polioli PIPA en ausencia de catalizador de estaño, siendo el polioli PIPA un producto de reacción de una mezcla que incluye al menos un polioli de peso equivalente bajo que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio numérico menor que 80, un compuesto de poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato promedio numérico menor que 225 y un poliéter polioli de base líquida que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio numérico de 200 a 1500 y al menos el 80 % de grupos hidroxilo secundarios basado en la cantidad total de grupos hidroxilo en el poliéter polioli de base líquida;
proporcionar un componente de isocianato que incluye al menos un poliisocianato;
proporcionar un componente aditivo que incluye un catalizador y
formar una mezcla de reacción que incluye el componente de polioli, el componente de isocianato y el componente aditivo para formar una espuma de poliuretano flexible con un valor de la resiliencia por debajo del 45 %, teniendo la mezcla de reacción un índice de isocianato de 90 a 150.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el poliéter polioli de base líquida tiene al menos el 90 % de grupos hidroxilo secundarios.
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el poliéter polioli base se prepara haciendo reaccionar uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador de polimerización de hidróxido de potasio.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la espuma de poliuretano tiene una densidad de 10 kg/m³ a 100 kg/m³.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la espuma de poliuretano tiene una densidad de 15 kg/m³ a 50 kg/m³.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la mezcla para formar el polioli PIPA incluye trietanolamina o una mezcla que incluye trietanolamina y otro polioli de peso molecular bajo que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio numérico menor que 80.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el polioli base es un triol que es un homopolímero de polioxipropileno o un copolímero del 80 % en peso al 99,5 % en peso de polioxipropileno y del 0,5 % en peso al 20 % en peso de polioxietileno, siendo el peso equivalente de hidroxilo del polioli base de 900 a 1350 y teniendo el polioli base del 90 % al 100 % de grupos hidroxilo secundarios, basado en la cantidad total de grupos hidroxilo.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el componente de polioli consiste esencialmente en el polioli PIPA de modo que la mezcla de reacción excluye cualquier polioli adicional.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde:
el componente de polioli incluye el polioli PIPA y un polioxipropileno-polioxietileno poliéter triol que tiene un peso molecular de 3000 a 3500, que tiene un contenido de polioxietileno que es menor que el 15 % y que tiene un contenido menor que el 10 % de grupos hidroxilo primarios, basado en la cantidad total de grupos hidroxilo en el polioxipropileno-polioxietileno poliéter triol y
el componente de polioli tiene un contenido global de sólidos del 2 % en peso al 50 % en peso, basado en el peso total del componente de polioli.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la mezcla para formar el polioli PIPA incluye además un estabilizador sin base de silicona que es diferente del polioli PIPA.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la mezcla para formar el polioli PIPA incluye además una amina primaria como coagente reaccionante con el polioli de peso equivalente bajo para obtener partículas basadas en copolímero PIPA/PHD.
12. Una espuma de poliuretano flexible convencional preparada de acuerdo con el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.