

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 958**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/79** (2006.01)  
**C08J 9/14** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/22** (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/US2014/055265**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15038828**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2014 E 14767278 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 3044247**

54 Título: **Espuma de poliuretano modificada en combustión a base de 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 201461954259 P**  
**17.03.2014 US 201461954137 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.03.2021**

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 2 813 958 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 de poliuretano modificada en combustión a base de PIPA

### Campo

5 Las realizaciones se refieren a una espuma de poliuretano de éter modificada en combustión (CME) preparada utilizando una dispersión de poliadición de poliisocianato.

### Introducción

10 Los polioles poliméricos tienen una fase continua en la que un polioliol base tiene partículas sólidas dispersas en el mismo, y pueden utilizarse para preparar espumas modificadas en combustión. Cuando se utiliza el polioliol polimérico para preparar espuma de poliuretano modificada en combustión, las partículas dispersas pueden ayudar a formar celdas abiertas y aumentar las propiedades de soporte de carga de la espuma resultante. Los ejemplos de polioles poliméricos incluyen polioles de estireno-acrilonitrilo (SAN) que son dispersiones de estireno-acrilonitrilo, y polioles de poliadición de poliisocianato (PIPA) que son dispersiones de partículas de poliuretano-urea, o polioles de poliurea (PHD) que son dispersiones de aminas reaccionadas con poliisocianatos.

15 Aunque los polioles SAN se utilizan ampliamente para formar espuma de poliuretano de éter modificada en combustión (CME), los polioles SAN no mejoran la resistencia a la inflamabilidad de la espuma resultante. Los polioles PIPA se utilizan para producir espuma de alta resiliencia modificada en combustión (CMHR) y los polioles PIPA pueden proporcionar beneficios de resistencia a la inflamabilidad. Sin embargo, para obtener propiedades altamente resilientes, es decir, una resiliencia de la espuma mayor que 50%, tales polioles PIPA contienen a menudo principalmente grupos hidroxilo primarios (p.ej., como se discute en el párrafo [0024] de la publicación de patente de EE.UU. N° 2006/0058410), cadenas largas de óxido de propileno taponadas con óxido de etileno y pesos equivalentes mayores que 1.600, lo cual es una limitación significativa en el uso de polioles PIPA en otros tipos de espuma modificada en combustión, tal como la espuma de poliuretano CME (p.ej., que tienen valores de resiliencia por debajo de 45%). Por consiguiente, se busca proporcionar formulaciones a base de polioles PIPA capaces de producir espumas de poliuretano CME, p.ej., para que pueda obtenerse una resistencia a la inflamabilidad mejorada.

25 Aunque la patente de EE.UU. 4.374.209 incluye ejemplos de espuma de poliuretano preparada utilizando un polioliol PIPA basado en un polioliol portador basado en hidroxilo secundario y dietanolamina, no se da ninguna indicación de la viscosidad del producto final y la distribución del tamaño de partícula. El documento EP 776.922 también incluye un ejemplo de una dispersión en la que el polioliol base contiene principalmente grupos hidroxilo secundarios y se utiliza trietanolamina como reaccionante para producir las partículas de poliuretano, pero no proporciona información sobre el tamaño de las partículas o la estabilidad de la dispersión. Estas estrategias no han logrado conducir a una producción comercial exitosa de un polioliol PIPA en el que el polioliol base tenga principalmente grupos hidroxilo secundarios. La solicitud de patente internacional WO 2014/037558 también incluye un ejemplo de una dispersión PIPA en la que el polioliol base contiene 90% de grupos hidroxilo secundarios, pero, como el documento EP 776.922, no proporciona información sobre el tamaño de partícula o la estabilidad de la dispersión.

35 Además, se han establecido estándares para las espumas de poliuretano modificadas en combustión, porque la espuma de poliuretano puede inflamarse cuando se expone a una fuente de calor suficiente. Por ejemplo, para formar espumas de poliuretano CME que puedan pasar altos estándares de inflamabilidad, generalmente se añaden retardantes de llama a la formación. Sin embargo, los retardantes de llama pueden causar dificultades de almacenamiento y/o procesamiento (p.ej., como se discute en la patente de EE.UU. N° 5.118.721) Además, a menudo, cuanto menor es la espuma deseada, mayor es la cantidad de retardantes de llama necesarios para pasar los ensayos de inflamabilidad (p.ej., porque el contenido de aire de la espuma depende de la densidad, y cuanto menor es la densidad, mayor es el contenido de aire). Sin embargo, dado que los retardantes de llama también pueden actuar como cargas, mayores cantidades de retardantes de llama pueden tener un efecto adverso sobre la densidad resultante. Además, las espumas CME producidas utilizando polioles convencionales (tales como los polioles SAN) pueden requerir mayores cantidades de retardantes de llama en comparación con las espumas CMHR, debido al diferente comportamiento de fusión. En consecuencia, se busca proporcionar formulaciones a base de polioles PIPA capaces de producir espumas de poliuretano CME en un amplio intervalo de densidad (p.ej., de 10 kg/m<sup>3</sup> a 100 kg/m<sup>3</sup>, 15 kg/m<sup>3</sup> a 50 kg/m<sup>3</sup>, etc.), especialmente a densidades bajas, tales como 10 a 30 kg/m<sup>3</sup>, 10 a 25 kg/m<sup>3</sup> o 15 a 25 kg/m<sup>3</sup>, que cumplan los altos estándares de inflamabilidad.

### 50 Compendio

Las realizaciones pueden realizarse proporcionando un procedimiento para formar una espuma de poliuretano de éter modificada en combustión (CME) que incluye proporcionar un componente de polioliol que incluye un polioliol PIPA que es una dispersión que tiene un contenido de sólidos de 10% en peso a 75% en peso, en base a un peso total del polioliol PIPA, siendo el polioliol PIPA un producto de reacción de una mezcla que incluye al menos un polioliol de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hidroxilo medio numérico menor que 80, un compuesto de poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato medio numérico que es menor que 225, y un poliéter polioliol de base líquida que tiene un peso equivalente de hidroxilo medio numérico de al menos 200 y al menos 80% de grupos hidroxilo secundarios en base a en una cantidad total de grupos hidroxilo en el poliéter polioliol de base líquida. El procedimiento

5 incluye además proporcionar un componente de isocianato que incluye al menos un poliisocianato, proporcionar un componente de aditivo que incluye al menos un retardante de llama y formar una mezcla de reacción que incluye el componente de polioliol, el componente de isocianato y el componente de aditivo para formar una espuma de poliuretano CME, teniendo la mezcla de reacción un índice de isocianato de 90 a 150, en donde la espuma de poliuretano CME tiene una densidad de 10 a 30 kg/m<sup>3</sup>, un valor de resiliencia por debajo de 45%, y cumple los requisitos del ensayo de inflamabilidad Crib 5.

### Descripción detallada

10 Se han establecido estándares para las espumas de poliuretano de éter modificadas en combustión (CME) porque la espuma de poliuretano puede inflamarse cuando se expone a una fuente de calor suficiente. Por ejemplo, el ensayo de inflamabilidad British Standard Crib 5 (BS 5852 - fuente de ignición 5) utiliza un montaje de madera (denominado cuna) como fuente de ignición, y puede utilizarse para determinar la inflamabilidad de materiales compuestos para muebles tapizados y/o piezas completas de muebles disponiendo un montaje de materiales compuestos tapizados para representar sillas típicas. Para cumplir con los requisitos del ensayo de inflamabilidad Crib 5, la muestra, cuando se expone a una llama en las condiciones de ensayo, debe autoextinguirse en menos de 10 minutos con una pérdida de peso menor que 60 g (incluida la cuna de madera), y una anchura del daño de la espuma debe ser menor que 10 cm en cada lado de la cuna de madera, sin quemarse completamente la muestra. Las realizaciones se refieren a un procedimiento de formación de espumas de poliuretano CME (p.ej., que se utilizan en la fabricación de ropa de cama y muebles) utilizando polioles de poliadiación de poliisocianato (PIPA). Según realizaciones ilustrativas, el procedimiento permite la formación de espumas de poliuretano CME que pasan el ensayo de inflamabilidad Crib 5 a través de un amplio intervalo de densidades (p.ej., de 10 kg/m<sup>3</sup> a 100 kg/m<sup>3</sup>, 15 kg/m<sup>3</sup> a 50 kg/m<sup>3</sup>), amplio intervalo que incluye densidades bajas. Por ejemplo, a densidades más bajas, las espumas CME pueden tener cantidades menores de retardantes de llama (es decir, en un esfuerzo por lograr la densidad más baja) y aun así pasar el ensayo de inflamabilidad Crib 5.

25 El polioliol PIPA es una dispersión que incluye un producto de reacción de un polioliol con un poliisocianato (para formar un poliuretano o enlaces de poliuretano-urea) dispersado en un polioliol base. La reacción puede realizarse in situ, mientras los reaccionantes de polioliol y poliisocianato se dispersan o disuelven en el polioliol base, de los que los grupos hidroxilo tanto en el polioliol como en el polioliol base son reactivos con los grupos isocianato en el poliisocianato. La reacción entre el polioliol base y el poliisocianato puede dar como resultado un injerto que estabiliza los polioles PIPA. Sin embargo, una cantidad excesiva de injerto podría dar como resultado un producto altamente viscoso que contiene poca o ninguna fase de polímero disperso. Por consiguiente, cuando se forma el polioliol PIPA, la reacción que forma los enlaces poliuretano o poliuretano-urea debe equilibrarse con la reacción de injerto, p.ej., seleccionando un polioliol que sea más reactivo frente a los grupos isocianato que el polioliol base, mientras que se proporcione aún una cantidad suficiente de injerto para formar un polioliol PIPA estable. El polioliol PIPA puede producirse sin utilizar ninguna dispersión de PIPA semilla (p.ej., puede excluirse el uso de una dispersión de PIPA semilla que tenga principalmente grupos hidroxilo primarios para preparar una segunda dispersión de PIPA con un contenido reducido de grupos hidroxilo primarios).

40 Según las realizaciones, el polioliol PIPA utilizado para formar la espuma de poliuretano CME se prepara haciendo reaccionar al menos un polioliol de bajo peso equivalente con un compuesto de poliisocianato, y el producto de reacción de los mismos se dispersa en el polioliol base, p.ej., como se describe en la solicitud provisional de EE.UU. N° 61/877.287 (presentada el 13 de septiembre de 2013) y en la solicitud provisional de EE.UU. N° 61/877.290 (presentada el 13 de septiembre de 2013). Por ejemplo, el polioliol base puede ser un polioliol portador de polioxipropileno o un polioliol portador de polioxipropileno-polioxietileno que tiene un bajo contenido de óxido de etileno (p.ej., menos que 12% en peso, en base a una alimentación mixta). El polioliol PIPA tiene al menos 80% de grupos hidroxilo secundarios, en base a una cantidad total (p.ej., en número o peso) de grupos hidroxilo, y se produce en un procedimiento eficaz y rentable. Por ejemplo, el polioliol PIPA puede tener al menos 90% de grupos hidroxilo secundarios.

50 Según las realizaciones, el polioliol de bajo peso equivalente tiene un peso equivalente de hidroxilo menor que 80, el poliisocianato tiene un peso equivalente de isocianato medio numérico que es menor que 225, y el polioliol base es un poliéter polioliol de base líquida que tiene un peso equivalente de hidroxilo medio numérico de al menos 200 y principalmente grupos hidroxilo secundarios (es decir, al menos 80% de una cantidad total de grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios). En realizaciones ilustrativas, el polioliol PIPA puede producirse sin utilizar ninguna dispersión de PIPA semilla basada principalmente en grupos hidroxilo primarios.

55 Según una realización ilustrativa, el polioliol PIPA puede utilizarse para preparar espuma CME utilizando un procedimiento de formación de espuma en bloques (p.ej., puede utilizarse un procedimiento de espumación en bloques conocido en la técnica), procedimiento en el que el polioliol PIPA se hace reaccionar con un componente de poliisocianato formador de espuma en presencia de un componente de aditivo formador de espuma. En el procedimiento de espumación en bloques, materiales de partida que incluyen el polioliol 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 zona (p.ej., una canaleta), en la que los materiales de partida reaccionan y ascienden sin restricción o con una restricción mínima (tal como el peso de una película de plástico superpuesta). La espuma de poliuretano puede formarse en un molde cerrado o abierto (p.ej., puede utilizarse un procedimiento de molde cerrado o abierto conocido por un experto en la técnica), en el que los materiales de partida reaccionan y se elevan con la

restricción de una estructura de moldeo abierta o cerrada. El molde cerrado o abierto puede utilizarse en un procedimiento de moldeo en caliente o un procedimiento de moldeo en frío (p.ej., conocido por un experto en la técnica).

5 Para formar la espuma de poliuretano CME, se hace reaccionar un componente de polioli formador de espuma que incluye al menos el polioli PIPA con el componente de poliisocianato formador de espuma que incluye al menos un compuesto de poliisocianato. La reacción se produce en presencia del componente de aditivo formador de espuma que incluye al menos un retardante de llama y puede incluir opcionalmente un catalizador, un tensioactivo y/o un agente de soplado. Por ejemplo, la espuma de poliuretano CME puede prepararse a un índice de isocianato que es de 90 a 150 (p.ej., 95 a 130, 100 a 125, 105 a 115). El índice de isocianato se mide como los equivalentes de isocianato en la mezcla de reacción para formar la espuma CME, dividido por los equivalentes totales de materiales que contienen hidrógeno reactivo con isocianato en la mezcla de reacción, multiplicado por 100.

10 El polioli PIPA tiene un contenido de sólidos de 10% en peso a 75% en peso (p.ej., 15% en peso a 50% en peso, 10% en peso a 40% en peso, 15% en peso a 40% en peso, 20% en peso a 40% en peso, 25% en peso a 45% en peso, 15% en peso a 30% en peso, 15% en peso a 25% en peso), en base al peso total del polioli PIPA. El contenido de sólidos hace referencia 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 polioli PIPA es un producto de reacción de una mezcla que incluye al menos el polioli de bajo peso equivalente, el compuesto de poliisocianato y el polioli base. La cantidad de polioli PIPA en el componente de polioli formador de espuma puede ser al menos 5% en peso (p.ej., de 5% en peso a 100% en peso, 8% en peso a 15% en peso, 12% en peso a 20% en peso, 18% en peso a 28% en peso, 26% en peso a 50% en peso, 26% en peso a 80% en peso, 50% en peso a 100% en peso, de 60% en peso a 100% en peso, de 70% en peso a 100% en peso, de 80% en peso a 100% en peso, de 90% en peso a 100% en peso, de 95% en peso a 100% en peso, de 98% en peso a 100% en peso), en base al 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 ser al menos 6% en peso cerca de un contenido de sólidos más alto de 75% en peso, y puede ser al menos 20% en peso cerca de un contenido de sólidos más bajo de 20% en peso, en base a un peso total de la espuma que forma el componente de polioli. Las partículas de PIPA dispersas pueden tener un diámetro de partícula en el intervalo de 0,05  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, al menos 90% de una cantidad total de partículas de PIPA puede tener un tamaño de partícula menor que 10  $\mu\text{m}$  (p.ej., 0,05  $\mu\text{m}$  a 9  $\mu\text{m}$ , 0,05  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ ).

30 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 formador de espuma puede incluir un poliéter triol de polioxipropileno-polioxietileno que tiene un peso molecular de 3.000 g/mol a 3.500 g/mol. El poliéter triol de polioxipropileno-polioxietileno puede tener un contenido de óxido de etileno que sea menos que 15% (siendo el resto óxido de propileno) y tenga menos que 20% de grupos hidroxilo primarios (p.ej., menos que 10% de grupos hidroxilo primarios), en base al número total de grupos hidroxilo en el poliéter triol de polioxipropileno-polioxietileno. El contenido global de sólidos del componente de polioli formador de espuma se ajusta mediante la inclusión de al menos un poliéter polioli, p.ej., de modo que el contenido global de sólidos sea de 2% en peso a 50% en peso (p.ej., 2% en peso a 30% en peso, 5% en peso a 25% en peso, 7% en peso a 20% en peso). Por ejemplo, si el componente de polioli formador de espuma incluye 50% en peso del polioli PIPA que tiene el contenido de sólidos de 15% en peso a 25% en peso y 50% en peso de un poliéter polioli, el contenido total de sólidos del componente de polioli formador de espuma es de 7,5% en peso a 12,5% en peso, en base a un peso total del componente de polioli formador de espuma. Según realizaciones ilustrativas, el contenido global de sólidos del componente de polioli formador de espuma es de 7,5% en peso a 25% en peso.

45 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. Según realizaciones ilustrativas, el componente de poliisocianato incluye TDI o MDI, p.ej., disponible en The Dow Chemical Company bajo los nombres comerciales VORANATE e ISONATE. Por ejemplo, el componente de poliisocianato puede incluir una mezcla de diferentes isómeros de TDI o MDI, tales como una mezcla que incluye de 60% a 85% del isómero 2,4' de TDI y de 15% a 40% del isómero 2,6' de TDI.

55 El componente aditivo formador de espuma incluye al menos un retardante de llama. El retardante de llama puede ser sólido o líquido. El componente aditivo puede incluir un retardante de llama no halogenado y/o un retardante de llama halogenado. Los ejemplos de retardantes de llama incluyen melamina, compuestos de fósforo con o sin halógenos, compuestos que contienen aluminio con o sin halógenos, compuestos a base de nitrógeno con o sin halógenos, compuestos clorados, compuestos bromados, grafito expandible, derivados de boro y poliureas. Por ejemplo, el componente de aditivo formador de espuma puede incluir al menos un retardante de llama no halogenado que está basado en melamina y/o puede al menos un retardante de llama que contiene fósforo halogenado. La composición para formar la espuma (y el componente aditivo) puede estar exenta de retardantes de llama no halogenados y pasar el ensayo Crib 5, cuando se utiliza el polioli PIPA. La composición para formar la espuma (y el componente de aditivo) puede estar exenta de retardantes de llama halogenados y pasar el ensayo Crib 5, cuando se utiliza el polioli PIPA. Además, la composición para formar la espuma (y el componente de aditivo) puede incluir tanto un retardante de llama no halogenado como un retardante de llama halogenado y pasar el ensayo Crib 5, cuando se utiliza el polioli PIPA.

Una cantidad total de retardante de llama en la formulación para formar la espuma de poliuretano CME es menos que 50 partes (p.ej., de 45 partes a 1 parte, de 40 a 10 partes, de 35 partes a 15 partes) en peso por 100 partes en peso del componente de polioli formador de espuma.

5 Además del al menos un retardante de llama, el componente de aditivo formador de espuma puede incluir al menos un agente de soplado opcional. Los agentes de soplado ilustrativos incluyen agua, cloruro de metileno, dióxido de carbono, clorofluorocarbonos de bajo punto de ebullición, fluorocarbonos e hidrocarburos. Por ejemplo, se puede utilizar agua en una cantidad de 1,0 partes a 7,0 partes (p.ej., 2,5 partes a 5,0 partes) en peso por 100 partes en peso del componente de polioli formador de espuma. Puede utilizarse un agente de soplado a base de cloruro de metileno en una cantidad de 3 partes a 30 partes (p.ej., 5 partes a 15 partes, 5 partes a 10 partes) en peso por 100 partes en peso del componente de polioli formador de espuma. Según una realización ilustrativa, el producto de espuma puede producirse al vacío a espumación de presión variable (VPF) según las propiedades de espuma deseadas. El componente de aditivo formador de espuma puede incluir al menos un tensioactivo estabilizador de espuma opcional, p.ej., que ayuda a estabilizar las burbujas de gas formadas por el agente de soplado durante el procedimiento de formación de espuma. Por ejemplo, el tensioactivo estabilizador de espuma puede ser un tensioactivo de silicona que se conoce en la técnica (tal como un tensioactivo de organosilicona). El componente de aditivo formador de espuma puede incluir un reticulador, un extensor de cadena, un abridor de celdas, una carga (tal como melamina y/o carbonato de calcio), un pigmento, un colorante, un agente de refuerzo, un biocida, un conservante, un antioxidante, un polioli autocatalítico y/o un catalizador (p.ej., un catalizador de soplado, un catalizador gelificante y/o un catalizador reactivo).

20 La espuma CME formada utilizando el polioli PIPA tiene propiedades retardantes de llama excelentes (p.ej., capaz de pasar el ensayo de inflamabilidad Crib 5) en un intervalo de densidades ( $15 \text{ kg/m}^3$  y  $50 \text{ kg/m}^3$ ), p.ej., en comparación con una espuma CME formada usando el polioli SAN.

25 Con respecto a la formación del polioli PIPA para su uso en la formación de la espuma de poliuretano CME, se prepara una mezcla de reacción que incluye al menos el polioli de bajo peso equivalente, el componente de poliisocianato, el polioli base (p.ej., que es un poliéter polioli líquido a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ), y opcionalmente un catalizador. La mezcla de reacción puede agitarse y el polioli de bajo peso equivalente y el polioli base pueden reaccionar con el componente de poliisocianato para formar el polioli PIPA (p.ej., en forma de una dispersión). Finalmente, la mezcla de reacción puede incluir 1 a 30 (p.ej., 1 a 20, 5 a 15, 6,5 a 9,5) partes en peso del polioli de bajo peso equivalente, 1 a 50 (p.ej., 1 a 30, 5 a 20, 10 a 15) partes en peso del poliisocianato y 100 partes en peso del polioli base.

30 El componente de polioli para formar el polioli PIPA incluye el polioli de bajo peso equivalente, que tiene un peso equivalente de hidroxilo medio numérico menor que 80 g/equivalencia molar (p.ej., menos que 75, de 50 a 75). El polioli de bajo peso equivalente puede tener de 2 a 6 grupos hidroxilo (p.ej., 2 a 4, 2 a 3) por molécula. El polioli de bajo peso equivalente puede incluir al menos dos grupos hidroxilo primarios por molécula y cualquier grupo reactivo isocianato adicional opcional puede ser grupos hidroxilo secundarios o grupos amino secundarios. En el polioli PIPA, el polioli de bajo peso equivalente puede dispersarse en el polioli base en forma de pequeñas gotas. Puede que no sea necesario un gran exceso de polioli de bajo peso equivalente, y la cantidad de polioli de bajo peso equivalente utilizado puede ser suficiente para consumir los grupos isocianato proporcionados en la mezcla de reacción. Por ejemplo, el índice para formar el polioli PIPA puede ser de 30 a 200 (p.ej., 30 a 175, 30 a 150, 40 a 125, 40 a 120, 50 a 110, 90 a 105) para equivalentes de los grupos hidroxilo del polioli de bajo peso equivalente por equivalente de grupos isocianato. El índice de isocianato se mide como los equivalentes de isocianato en la mezcla de reacción para formar el polioli PIPA, dividido por los equivalentes totales de los 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 proporción de los grupos isocianato sobre los átomos de hidrógeno reactivos con isocianato presentes en la mezcla de reacción, dada como un porcentaje.

45 En términos de peso, el polioli de bajo peso equivalente puede utilizarse en una cantidad de 1 parte a 50 partes (p.ej., 2 partes a 30 partes, 3 partes a 15 partes, 3 partes a 10 partes, 3 partes a 7 partes) en peso por 100 partes en peso del polioli base. Los ejemplos de polioles de bajo peso equivalente incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, tripopilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletoano, pentaeritritol, eritritol y sacarosa. Otras aminas ilustrativas incluyen dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina y diisopropanolamina. Por ejemplo, la trietanolamina puede utilizarse en solitario o como una mezcla con uno o más de los anteriores (tal como una mezcla que incluye 75% en peso a 99,9% en peso de trietanolamina y 0,01% en peso a 25% en peso de otro polioli de bajo peso molecular que tiene un peso equivalente de hidroxilo medio numérico menor que 80, en base al peso total de la mezcla). El al menos otro polioli o amina puede representar de 0% en peso a 25% en peso del peso total del componente de polioli.

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

60 El componente de poliisocianato para formar el polioli 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 medio numérico que es menor que 225 g/equivalencia molar (p.ej., menos 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(isocianatometil)ciclohexano. El componente de poliisocianato y el componente de poliisocianato formador de espuma pueden tener la misma composición. Según realizaciones ilustrativas, el componente de poliisocianato incluye TDI o MDI, p.ej., disponible en The Dow Chemical Company bajo los nombres comerciales VORANATE e ISONATE. Por ejemplo, el componente de poliisocianato puede incluir una mezcla de diferentes isómeros de TDI o MDI, tal como una mezcla que incluye de 60% a 85% del isómero 2,4' de TDI y de 15% a 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 al menos 200 g/equivalencia molar (p.ej., de 200 a 1.500, de 250 a 2.000, de 400 a 1.500, de 800 a 1.350). Los grupos hidroxilo del poliol base son principalmente hidroxilos secundarios y pueden incluir solo pequeñas cantidades de hidroxilos primarios. Al menos 80%, al menos 85%, al menos 90%, al menos 92%, al menos 95% y/o al menos 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 que 20%, no más que 15%, no más que 10%, no más que 8%, no más que 5% y/o no más que 2% de hidroxilos primarios en base a 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 bajo contenido de óxido de etileno (p.ej., menos que 12% en peso en base a una alimentación mixta). El poliol base puede tener una funcionalidad hidroxilo nominal de al menos 2,0 (p.ej., 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 medio numérico del poliol base puede ser de 205 g/equivalentes molares a 6.000 g/equivalentes molares (p.ej., 300 a 3.000, 500 a 2.000, 600 a 1.350, 700 a 1.200, 900 a 1.100). Si el poliol base es una mezcla de dos o más polioles base preparados por separado, los polioles base tienen independientemente un peso equivalente de hidroxilo medio de 200 a 6.000.

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 de 0% a 10% (p.ej., 0 a 2%) de grupos hidroxilo primarios en base a 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 preparados con catalizadores de metales alcalinos pueden incluir menos que 2% de grupos hidroxilo primarios, mientras que los homopolímeros a base de óxido de propileno preparados con complejos de catalizador de cianuro de metal doble pueden tener hasta aproximadamente 8% de grupos hidroxilo primarios, en función de la cantidad total de grupos hidroxilo en el homopolímero de óxido de propileno. De acuerdo con una realización ilustrativa, el poliol base es un triol que es un homopolímero de polioxipropileno que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1.350 y que tiene 95% a 100% de grupos hidroxilo secundarios.

Los copolímeros ilustrativos 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 (p.ej., para formar copolímeros de polioxipropileno-polioxietileno que tienen un contenido de polioxietileno de 0,5% en peso a 30% en peso, 0,5% en peso a 20% en peso, y/o 0,5% en peso a 15% en peso). Otro copolímero ilustrativo incluye copolímeros de bloques 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 0,5% en peso a 30% en peso, 0,5% en peso a 20% en peso, y/o 0,5% en peso a 15% en peso del copolímero de bloques. Según una realización ilustrativa, el poliol base es un triol que es un copolímero (p.ej., copolímero aleatorio o copolímero de bloques) de 80% en peso a 99,5% en peso de polioxipropileno y 0,5% en peso a 20% en peso de polioxietileno que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 900 a 1.350 y que tiene 95% a 100% de grupos hidroxilo secundarios.

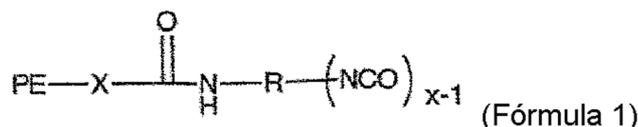
El poliol base puede prepararse polimerizando el óxido de propileno, óxido de etileno y/u óxido de butileno en presencia de un compuesto iniciador o mezcla de compuestos iniciadores. El iniciador puede incluir al menos dos átomos de hidrógeno oxialquilables. Los grupos hidroxilo, los grupos amina primaria, los grupos amina secundaria y los grupos tiol son ejemplos de grupos que contienen átomos de hidrógeno oxialquilables. Iniciadores ilustrativos son glicerina, agua, glicerol, etilenglicol, propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, ciclohexanodimetanol, metilamina, etilamina, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, eritritol, sacarosa, sorbitol, manitol, dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, etilendiamina, toluendiamina y propanodiamina. Pueden utilizarse 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 ilustrativas puede excluirse) que incluye el 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 de 0% en peso a 10% en peso y/o el agua en una cantidad de 0% en peso a 2% en peso, en base al peso total de la mezcla agitada. Sin la intención de estar limitado por esta teoría, al incluir el estabilizador y/o pequeñas cantidades de agua, pueden formarse polioles PIPA estables que tienen bajas viscosidades y pequeños tamaños de partícula

dispersos en el polioli base, que tiene principalmente grupos hidroxilo secundarios, para uso en la producción de espumas CME.

El estabilizador, si se utiliza, puede ser un compuesto sin base de silicona y que no es un polioli PIPA formado previamente (p.ej., no es un polioli PIPA semilla). El estabilizador puede incluir un poliéter funcionalizado que es un poliéter lineal o ramificado que tiene al menos un segmento de poliéter con un peso molecular de 200 a 8.000. El poliéter funcionalizado puede tener al menos un extremo que está terminado independientemente con un grupo isocianato o un grupo reactivo con isocianato enlazado al poliéter funcionalizado a través, por ejemplo, de un grupo urea y/o 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 de un grupo biuret, un grupo isocianurato, un grupo urea y un grupo alofanato.

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

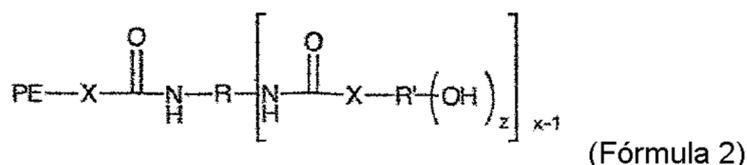


En la Fórmula 1, R representa el residuo, después de la retirada de un grupo isocianato, de un poliisocianato que tiene la estructura  $\text{R}-(\text{NCO})_x$ . Además, x en la Fórmula 1 y en  $\text{R}-(\text{NCO})_x$  representa el número de grupos isocianato iniciales en el compuesto de poliisocianato utilizado para preparar el poliéter funcionalizado (por ejemplo, x puede ser un número de 2 a 6). En la Fórmula 1, PE representa una cadena de poliéter que tiene un peso molecular de 200 a 8.000 y X representa un átomo de oxígeno o un grupo NH. Por ejemplo, PE puede ser el residuo, 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 del óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno y/o tetrahidrofurano en presencia de un compuesto iniciador (tales como metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, fenol y/o alcohol bencílico).

El poliéter funcionalizado mostrado en la Fórmula 1 puede prepararse 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.

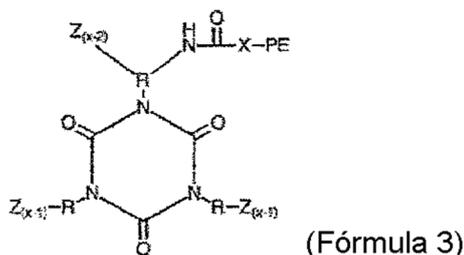
Los grupos isocianato de los poliéteres funcionalizados anteriores pueden taponarse con un compuesto que reemplaza los grupos isocianato por uno o más grupos reactivos con isocianato. Tal compuesto de taponación puede ser, por ejemplo, un polioli o aminoalcohol, cada uno de los cuales reemplaza los grupos isocianato por grupos hidroxilo. Los grupos reactivos con isocianato están enlazados al segmento de poliéter del poliéter funcionalizado a través de uno o más grupos urea y/o uretano.

Por lo tanto, según otra realización ilustrativa, el poliéter funcionalizado puede tener la siguiente estructura:

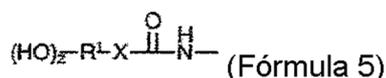
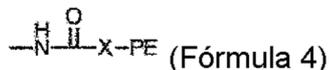


En la Fórmula 2, PE representa una cadena de poliéter que tiene un peso molecular de 200 a 8.000, X representa un átomo de oxígeno o un grupo NH, R' representa un residuo después de la retirada de grupos hidroxilo o amino de un polioli o aminoalcohol, y z puede ser un número de 1 a 5, de 1 a 2.

Según otra realización ilustrativa, 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 8.000, X representa un átomo de oxígeno o un grupo NH, R representa el residuo, después de la retirada de un grupo isocianato, de un poliisocianato que tiene la estructura R-(NCO)<sub>x</sub>, R' representa el residuo de un agente de taponación de polioliol, y z puede ser un número de 1 a 5, de 1 a 2, etc. Además, Z representa independientemente una de las siguientes estructuras (excepto que al menos una Z en la Fórmula 3 sea 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 que contienen al menos un segmento de poliéter que tiene un peso molecular de 500 a 5.000 (por ejemplo, 700 a 3.000, 700 a 2.000) y que tiene un contenido de isocianato de al menos 0,8% por peso. Según una realización ilustrativa, el estabilizador puede incluirse en una cantidad de 0,1 partes a 15 partes (p.ej., 0,5 partes a 10 partes, 2,5 partes a 10 partes, 5 partes a 10 partes) en peso por 100 partes en peso del polioliol base. En el polioliol PIPA, los grupos isocianato del estabilizador pueden reaccionar con el polioliol de bajo peso equivalente para injertar las especies que contienen isocianato a las partículas de PIPA.

El polioliol PIPA puede prepararse en presencia de agua, p.ej., de 0% en peso a 2% en peso, 0% en peso a 0,5% en peso, y/o 0% en peso a 0,15% en peso, en base al peso total de la mezcla agitada. El agua, cuando está presente, puede ser llevada al proceso como una impureza en el polioliol base, que como producto industrial podría contener potencialmente de 0,01% en peso a 0,25% en peso de agua en base al peso total del producto de polioliol disponible en el mercado. Por consiguiente, se busca la reducción y/o minimización del agua llevada al sistema de reacción como impureza, y puede excluirse un procedimiento de añadir agua adicional al sistema de reacción.

El procedimiento para preparar el polioliol PIPA puede realizarse en un procedimiento por lotes, en un procedimiento de semi-lotes o en un procedimiento continuo. El polioliol base, el poliisocianato, el polioliol de bajo peso equivalente pueden añadirse en cualquier orden a la mezcla de reacción. Por ejemplo, para formar el polioliol PIPA, la reacción del polioliol de bajo peso equivalente con el poliisocianato puede ocurrir en presencia del polioliol base y el estabilizador, o puede realizarse una reacción previa entre el polioliol base y el poliisocianato, y el polioliol de bajo peso equivalente puede añadirse después.

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

La reacción de formación de PIPA puede realizarse a una temperatura de, p.ej., 0°C a 100°C (p.ej., 10°C a 70°C, 20°C a 60°C). Puede ser deseable una temperatura elevada para reducir el tiempo de reacción, pero a menudo no es necesario. Después se deja reaccionar la mezcla. Puede aplicarse enfriamiento si fuera necesario para evitar aumentos excesivos de temperatura debido al calor de reacción exotérmico. Puede utilizarse un componente catalizador en la reacción de formación de PIPA, y el componente catalizador puede incluir al menos un catalizador que esté basado en estaño o exento de estaño. Por ejemplo, el catalizador puede ser dilaurato de dibutilestaño, octoato estannoso, una sal de cinc, una sal de bismuto y/o una amina terciaria. La cantidad de catalizador utilizada puede ser de 0,01% en peso a 1% en peso, en base al peso total de los reaccionantes formadores de PIPA.

Si el estabilizador contiene grupos isocianato o se añade como una mezcla con uno o más de otros compuestos que contienen isocianato, puede combinarse con el poliisocianato (p.ej., si se necesita poliisocianato adicional) y la combinación resultante se introduce en el procedimiento de formación del polioliol PIPA. Según otras realizaciones ilustrativas, el estabilizador puede introducirse por separado del poliisocianato, en cualquier orden o simultáneamente. El polioliol de bajo peso equivalente puede introducirse antes, simultáneamente con o después de un estabilizador que contiene isocianato y poliisocianato adicional (si se añade alguno).

Según realizaciones ilustrativas, puede evitarse una etapa adicional de filtrado del poliol PIPA y/o de separación del poliol PIPA. Por ejemplo, en el poliol PIPA puede evitarse la formación de aglomerados inestables, por lo que puede excluirse un procedimiento de filtración. Por el contrario, cuando se forman polioles SAN, una vez completada la reacción, el poliol puede separarse o tratarse de otro modo, p.ej., para retirar materiales no reaccionados y/o subproductos de reacción volátiles. La separación puede realizarse, p.ej., aplicando vacío a una temperatura elevada, y puede burbujearse un agente de separación a través del producto para facilitar la retirada de estos materiales. El filtrado de los polioles SAN puede ser necesario debido a la presencia de aglomerados inestables.

Según realizaciones, las espumas de poliuretano CME pueden prepararse utilizando polioles PIPA preparados según las realizaciones discutidas en la solicitud provisional de EE.UU. Nº 61/877.290 (presentada el 13 de septiembre de 2013). Según otras realizaciones, las espumas de poliuretano CME pueden prepararse utilizando polioles PIPA preparados según las realizaciones discutidas en la solicitud provisional de EE.UU. Nº 61/877.287 (presentada el 13 de septiembre de 2013). Por ejemplo, las espumas de poliuretano CME pueden prepararse utilizando al menos un poliol PIPA, que se selecciona del poliol PIPA A y el poliol PIPA J discutidos a continuación. Según realizaciones ilustrativas, pueden utilizarse diversas combinaciones de poliol PIPA A a poliol PIPA J.

El poliol PIPA A tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en un poliol portador, un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 g/mol, y al menos 90% de grupos hidroxilo secundarios. El poliol PIPA ilustrativo se prepara mezclando en un primer recipiente, a temperatura ambiente, aproximadamente dos partes en peso del isocianato TDI con dos partes en peso de un copolímero de bloques monofuncional lineal (que tiene aproximadamente 80 a 90% de óxido de propileno y aproximadamente del 10% al 20% de óxido de etileno y un peso molecular de al menos 1.000 y no más que 1.800 g/mol) en presencia de un catalizador (p.ej., los productos están disponibles en Air Products como Polycat® 45 y Polycat® 46). Se deja que la reacción continúe durante un par de horas y luego puede hacerse 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 polioxipropileno poliéter triol (que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 g/mol) en un mezclador de laboratorio de alta velocidad. Después, se añaden aproximadamente 6,8 a 7,2 partes en peso de trietanolamina, aproximadamente 0,15 a 0,3 partes en peso de un catalizador de carboxilato de cinc y aproximadamente 1,8 a 2,2 partes en peso del producto de reacción del primer recipiente durante sesenta segundos con agitación continua para preparar el poliol PIPA A ilustrativo. El poliol PIPA A resultante puede ser un poliol PIPA estable con 20% de sólidos y un tamaño de partícula inferior a 10 micrómetros.

El poliol PIPA B tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en un poliol portador, un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 g/mol y al menos 90% de grupos hidroxilo secundarios, y se forma utilizando el procedimiento descrito con respecto al poliol PIPA A, anteriormente, mezclando previamente el estabilizador con el isocianato cuando se produce el poliol PIPA. El poliol PIPA B resultante puede ser un poliol PIPA estable con 20% de sólidos y un tamaño de partícula inferior a 10 micrómetros.

El poliol PIPA C tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en un poliol portador, un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 g/mol, y al menos 90% de grupos hidroxilo secundarios, y se forma utilizando el procedimiento descrito con respecto al poliol PIPA A, anteriormente, excepto que utiliza Polycat® 41, Dabco® TMR, Dabco TMR-2 y/o Dabco TMR-30 como catalizador. El poliol PIPA C resultante puede ser un poliol PIPA estable con 20% de sólidos y un tamaño de partícula inferior a 10 micrómetros.

El poliol PIPA D tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en un poliol portador, un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 g/mol, y al menos 90% de grupos hidroxilo secundarios, y se forma utilizando el procedimiento descrito con respecto al poliol PIPA A, anteriormente, excepto que se utiliza una parte del isocianato con 2 a 4 partes del copolímero de bloques monofuncional lineal. El poliol PIPA D resultante puede ser un poliol PIPA estable con 20% de sólidos y un tamaño de partícula inferior a 10 micrómetros.

El poliol PIPA E tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en un poliol portador, un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 g/mol, y al menos 90% de grupos hidroxilo secundarios, y se forma utilizando el procedimiento descrito con respecto al poliol PIPA A, excepto que se utiliza un copolímero de bloques monofuncional lineal con 100% de PO, que contiene aproximadamente 0,2 partes de agua. El poliol PIPA E resultante puede ser un poliol PIPA estable con 20% de sólidos y un tamaño de partícula inferior a 10 micrómetros.

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

El poliol PIPA G tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en un poliol portador, un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 g/mol y al menos 90% de grupos hidroxilo secundarios, y se forma utilizando un procedimiento que consiste en mezclar previamente el poliol con el catalizador de carboxilato de cinc, añadir TDI como isocianato, agitar durante 60 a 120 segundos a temperatura ambiente para dejar que comience la reacción, verter TEOA en la mezcla reactiva aún bajo agitación y continuar mezclando durante otros 5 a 10 minutos. El poliol PIPA G resultante puede ser un poliol PIPA estable con 20% de sólidos y un tamaño de partícula inferior a 10 micrómetros.

- 5 El polioliol PIPA H tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en un polioliol portador, un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 g/mol, y al menos 90% de grupos hidroxilo secundarios utilizando el procedimiento que consiste en mezclar previamente el polioliol con Dabco 33 LV o Niax™ A-33 como catalizador, añadir el isocianato TDI, agitar durante 60 a 120 segundos a temperatura ambiente para dejar que comience la reacción, verter TEOA en la mezcla reactiva aún bajo agitación y continuar mezclando durante otros 5 a 10 minutos. El polioliol PIPA H resultante puede ser un polioliol PIPA estable con 20% de sólidos y un tamaño de partícula inferior a 10 micrómetros.
- 10 El polioliol PIPA I tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en un polioliol portador, un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 g/mol, y al menos 90% de grupos hidroxilo secundarios utilizando el procedimiento descrito con respecto al polioliol PIPA F, excepto que se utiliza MDI polimérico como isocianato. El polioliol PIPA I resultante puede ser un polioliol PIPA estable con 20% de sólidos y un tamaño de partícula inferior a 10 micrómetros.
- 15 El polioliol PIPA J es similar al polioliol PIPA H y el polioliol PIPA I, excepto que contiene una pequeña cantidad adicional de partículas de PHD obtenidas con 0,1 a 1 parte de una amina primaria como co-reaccionante con TEOA.
- 15 Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario. Los términos modificado en combustión, resistente a la llama y términos similares, como se emplean en la presente memoria, hacen referencia al rendimiento de un material en ensayos de inflamabilidad de laboratorio, y no pretenden describir el rendimiento en condiciones de incendio reales.

### Ejemplos

- 20 Se utilizan principalmente los siguientes materiales:
- Isocianato
- Una mezcla de diisocianato de tolueno (TDI) de 80% en peso de 2,4'-diisocianato de tolueno y 20% en peso de 2,6'-diisocianato de tolueno (disponible como VORANATE™ T80 de The Dow Chemical Company).
- Polioliol SAN
- 25 Un polioliol polimérico SAN que contiene 40% de sólidos y un triol de alimentación mixta de peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 (disponible como VORALUX™ HL 400 de The Dow Chemical Company).
- Polioliol A
- Un polioliol que es un polioxipropileno poliéter triol, que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 g/mol (disponible como VORANOL™ WK 3138 de The Dow Chemical Company).
- 30 Aditivo 1
- Un agente de soplado que incluye cloruro de metileno (disponible como Mechtene™ PU de The Dow Chemical Company)
- Aditivo 2
- Un retardante de llama no halogenado sólido que incluye principalmente melamina (disponible en Sigma-Aldrich).
- 35 Aditivo 3
- Un retardante de llama de fosfato de alquilo halogenado líquido que incluye fosfato de tris(2-cloroisopropilo) (disponible como Fyrol PCF-LO en ICL Industrial Products).
- Aditivo 4
- 40 Catalizadores de amina (disponible como catalizador Niax™ A-1 en Momentive y disponible como Dabco® 33-LV en Air Products).
- Aditivo 5
- Un tensioactivo de silicona (disponible como Tegostab® B8239 en Evonik Industries).
- 45 Un polioliol PIPA ilustrativo utilizado en la presente memoria tiene un contenido de sólidos de 20% en un polioliol portador, un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.000 g/mol. El polioliol portador se prepara polimerizando óxidos de alquilenos con un catalizador de polimerización de hidróxido de potasio. Contiene al menos 98% de grupos hidroxilo secundarios. El polioliol PIPA se prepara haciendo reaccionar trietanolamina con diisocianato de tolueno en presencia del polioliol portador, un catalizador de uretano y carboxilato de cinc y un estabilizador. No hay catalizador de estaño presente. La viscosidad del polioliol PIPA ilustrativo es de aproximadamente 2.500 mPa\*s (20°C) y 90% de las

partículas, en volumen, son menores que 5 µm.

5 El polioliol PIPA utilizado en el Ejemplo 1 se produce de la misma manera que el polioliol PIPA ilustrativo, excepto que el diisocianato de tolueno se hace reaccionar con una mezcla de trietanolamina y una polieteramina de peso molecular 600 que tiene un resto de amina primaria. El polioliol PIPA utilizado en los Ejemplos 7 y 8 se produce de la misma manera que el polioliol PIPA ilustrativo, excepto que se incluyen aproximadamente 2,5 partes de una dispersión de semillas PIPA en los reactivos. El polioliol PIPA utilizado en el Ejemplo 9 se produce de la misma manera que el polioliol PIPA ilustrativo, excepto que tanto la polieteramina como la dispersión de PIPA semilla se incluyen en los reaccionantes.

10 Los Ejemplos de Trabajo 4 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3 y A a D se preparan utilizando procedimientos de banco de laboratorio según las formulaciones de la Tabla 1 a continuación. En particular, el componente de polioliol (que incluye el polioliol PIPA, el polioliol SAN y/o el polioliol A), los aditivos y el agua se mezclan con el isocianato. Los componentes para las formulaciones en la Tabla 1 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 el pesaje y el procesamiento. Se utiliza un mezclador estático de banco para preparar las muestras en tres etapas. En la primera etapa, se prepara una premezcla que incluye la mezcla de polioles y aditivos. Las cantidades para los aditivos 1 a 3 varían según la Tabla 1. Para el aditivo 4, la cantidad de catalizador Niox™ A-1 varía de 0,03 a 0,12 partes en peso y la cantidad de Dabco® 33-LV varía de 0,10 a 0,24 partes en peso. Para el aditivo 5, la cantidad de Tegostab® B8239 varía de 0,4 a 1,0 partes en peso. Opcionalmente, se pueden incluir de 0 a 0,4 partes en peso de dietanolamina. En la segunda etapa, se mezcla un catalizador de gelificación (octoato estannoso) con la premezcla en una cantidad de 0,1 a 0,4 partes en peso. En la tercera etapa, se añade el isocianato a la premezcla para formar una mezcla de reacción (la formación de la mezcla formadora de la reacción se considera como el momento en que comienza la reacción, es decir, t<sub>0</sub>). 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 una estufa durante 5 minutos y se dejan curar durante 24 horas a temperatura ambiente, antes del ensayo.

25 Posteriormente, el ensayo de las muestras de espuma incluye medir propiedades de las muestras de espuma resultantes, como se discute a continuación. El ensayo de inflamabilidad Crib 5 (BS 5852, fuente de ignición 5) utiliza un montaje de madera como fuente de ignición, y se utiliza para determinar la inflamabilidad de los ejemplos. Al realizar el ensayo, los criterios de pase/fallo son: (i) no más que 60 gramos de pérdida de peso por muestra, (ii) autoextinguible dentro de los 10 minutos posteriores a la ignición de la muestra (iii) la llama no puede penetrar todo el espesor de la muestra, y (iv) no más que 10 cm de daño a cada lado de la fuente de ignición (medido como no más que 25 cm de daño en una dirección a lo ancho en la que la estructura de la cuna que tiene un ancho de 5 cm se supone como centro, ya que existe una tendencia a que la estructura de la cuna se colapse al realizar el ensayo). Para el ensayo Crib 5, la cuna de madera se prepara utilizando 18 palos de madera de 40x6,5x6,5 mm con una masa total de 17 gramos, y para comenzar el ensayo se añaden 1,4 ml de propan-2-ol a la pelusa.

30

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. A	Ej. B	Ej. C	Ej. D
<b>Composición</b> (partes en peso)										
Poliol PIPA	100	100	100	100	100	100	--	--	--	--
Poliol SAN	--	--	--	--	--	--	50,0	50,0	--	--
Poliol A	--	--	--	--	--	--	50,0	50,0	100	100
Aditivo 1	--	5,0	5,0	5,0	7,5	10,0	5,0	10,0	--	10,0
Aditivo 2	20,0	20,0	20,0	20,0	25,0	20,0	20,0	25,0	20,0	25,0
Aditivo 3	15,0	15,0	15,0	15,0	20,0	15,0	15,0	20,0	15,0	20,0
Agua	2,30	2,30	2,85	3,5	4,0	4,0	2,3	5,0	2,3	5,0
<b>Propiedades de la composición</b>										
Índice de isocianato	110	110	103	110	103	110	110	110	110	110
Porcentaje de sólidos	20	20	20	20	20	20	20	20	0	0
<b>Propiedades de la espuma</b>										
Tiempo de soplado (segundos)	140	N/D <sup>1</sup>	95	97	82	85	135	95	160	100
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	43,4	37,0	31,4	25,5	24,2	20,3	43,6	21,1	44,5	20,8
CFD a 40% (kPa)	5,2	3,8	3,1	3,0	2,3	2,3	3,8	2,0	3,1	1,8
<b>Rendimiento en el ensayo CRIB 5</b>										
Resultado	Pase	Pase	Pase	Pase	Pase	Pase	Pase	Fallo <sup>2</sup>	Pase	Fallo <sup>3</sup>
1: No puede determinarse el tiempo de soplado para la muestra.										
2: Falló porque la llama para la muestra no se autoextinguió.										
3: Falló porque la llama para la muestra penetró en todo el grosor de la parte posterior de la muestra.										

5 Las muestras de espuma producidas para los ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos anteriores tienen valores de resiliencia inferiores a 45%, por lo tanto se clasifican como espumas CME. La resiliencia de la espuma se mide según ASTM 3574. El tiempo de soplado es la medida del tiempo requerido, después de mezclar y dispensar la formulación, para que las burbujas suban a la superficie de la masa en expansión, y se mide observando cuidadosamente la superficie de la muestra de espuma en expansión y apuntando el momento en que se hace visible la primera burbuja (medido desde el momento de mezclar la mezcla de polioliol con el isocianato de elección). La densidad se mide según ISO 3386. El CFD (es decir, la desviación de la fuerza de compresión) es una medida de la firmeza (o rigidez) a una desviación de 40%, y se mide según ISO 3386.

10 Los datos en la Tabla 1 ilustran la mayor dificultad para obtener un buen rendimiento en el ensayo de llama con polioliol SAN (Ej. A y B) o simplemente polioliol sin carga (Ej. C y D). En cada caso, puede obtenerse una calificación de "pase", pero solo a densidades de espuma más altas. A densidades de espuma bajas (Ej. B y D), las espumas no pueden alcanzar una calificación de "pase" a pesar de la presencia de grandes cantidades de aditivos retardantes de llama. Sin embargo, todas las espumas basadas en los polioliol PIPA exhiben calificaciones de "pase" aunque sus densidades son en algunos casos bastante bajas y contienen cantidades más pequeñas de aditivos retardantes de llama que los Ej. B y D.

5 Los Ejemplos de Trabajo 8 a 9 y los Ejemplos Comparativos 7 y E a H se preparan utilizando procedimientos de banco de laboratorio (como se describió anteriormente con respecto a los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos A a D) según las formulaciones en la Tabla 2, a continuación. Como se muestra en la Tabla 2, el Ejemplo Comparativo 7 y el Ejemplo de Trabajo 8 se preparan como composiciones a base de polioli PIPA exentas de halógeno, es decir, se evita el uso del Aditivo 3 retardante de llama halogenado en la composición. El ejemplo de Trabajo 9 se prepara como una composición a base de polioli PIPA exenta de melamina, es decir, se evita el uso del aditivo 2 retardante de llama a base de melamina en la composición. Los Ejemplos Comparativos E a H se preparan utilizando un polioli a base de polioxipropileno, en lugar de un polioli PIP A.

**Tabla 2**

	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. E	Ej. F	Ej. G	Ej. H
<b>Composición (partes en peso)</b>							
Polioli PIPA	100	100	100	--	--	--	--
Polioli A	--	--	--	100	100	100	100
Aditivo 2	25,0	25,0	--	25,0	25,0	35,0	--
Aditivo 3	--	--	35,0	--	--	--	35,0
Agua	3,0	4,0	5,0	3,0	4,0	5,0	5,0
<b>Propiedades de la composición</b>							
Índice de isocianato	105	105	115	105	105	115	115
Porcentaje de sólidos	20	20	20	--	--	--	--
<b>Propiedades de la espuma</b>							
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	33,6	25,2	25,2	36,1	27,0	23,1	22,9
CFD a 40% (kPa)	6,2	5,1	5,1	3,6	3,2	4,9	2,8
<b>Rendimiento en el ensayo CRIB 5</b>							
Resultado	Pase	Pase	Pase	Fallo <sup>3</sup>	Fallo <sup>3</sup>	Fallo <sup>2</sup>	Fallo <sup>2</sup>
2: Falló porque la llama para la muestra no se autoextinguió.							
3: Falló porque la llama para la muestra penetró en todo el grosor de la parte posterior de la muestra.							

15 La densidad se mide según ISO 3386. El CFD (es decir, la desviación de la fuerza de compresión) es una medida de la firmeza (o rigidez) a una desviación de 40%, y se mide según ISO 3386. Las muestras de espuma producidas para los ejemplos de trabajo anteriores y los ejemplos comparativos tienen valores de resiliencia por debajo del 45%, por lo tanto, se clasifican como espumas CME. La resiliencia de la espuma se mide según ASTM 3574.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para formar una espuma de poliuretano de éter modificada en combustión (CME), que comprende:
- 5 proporcionar un componente de polioliol que incluye un polioliol PIPA que es una dispersión que tiene un contenido de sólidos de 10% en peso a 75% en peso, en base a un peso total del polioliol PIPA, siendo el polioliol PIPA un producto de reacción de una mezcla que incluye al menos un polioliol de bajo peso equivalente que tiene un peso equivalente de hidroxilo medio numérico menor que 80, un compuesto de poliisocianato que tiene un peso equivalente de isocianato medio que es menor que 225 y un poliéter polioliol de base líquida que tiene un peso equivalente de hidroxilo medio numérico de al menos 200 y al menos 80% de grupos hidroxilo secundarios en base a una cantidad total de grupos hidroxilo en el poliéter polioliol de base líquida;
- 10 proporcionar un componente de isocianato que incluye al menos un poliisocianato;
- proporcionar un componente de aditivo que incluye al menos un retardante de llama; y
- formar una mezcla de reacción que incluye el componente de polioliol, el componente de isocianato y el componente de aditivo para formar una espuma de poliuretano CME, teniendo la mezcla de reacción un índice de isocianato de 90 a 150, en donde la espuma de poliuretano CME tiene una densidad de 10 a 30 kg/m<sup>3</sup>, un valor de resiliencia por debajo de 45%, y cumple con los requisitos del ensayo de inflamabilidad Crib 5.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el poliéter polioliol de base líquida tiene al menos 90% de grupos hidroxilo secundarios.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el polioliol PIPA tiene un contenido de sólidos de al menos 15% en peso y se prepara en ausencia de un catalizador de estaño.
- 20 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polioliol PIPA tiene un contenido de sólidos de 15% en peso a 25% en peso, en base al peso total del polioliol PIPA.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polioliol de bajo peso equivalente incluye trietanolamina o una mezcla que incluye trietanolamina y otro polioliol de bajo peso molecular que tiene un peso equivalente de hidroxilo medio numérico menor que 80.
- 25 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polioliol base es un triol que es un homopolímero de polioxipropileno o un copolímero de 80% en peso a 99,5% en peso de polioxipropileno y 0,5% en peso a 20% en peso de polioxietileno, siendo el peso equivalente de hidroxilo del polioliol base de 900 a 1.350 y teniendo el polioliol base 95% a 100% de grupos hidroxilo secundarios, en base a la cantidad total de grupos hidroxilo.
- 30 7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde:
- el componente de polioliol incluye el polioliol PIPA y un poliéter triol de polioxipropileno-polioxietileno que tiene un peso molecular de 3.000 a 3.500, que tiene un contenido de polioxietileno que es menos que 15%, y que tiene menos que 10% de grupos hidroxilo primarios, en base a la cantidad total de grupos hidroxilo en el poliéter triol de polioxipropileno-polioxietileno, y
- 35 el componente de polioliol tiene un contenido de sólidos global de 2% en peso a 50% en peso, en base al peso total del componente de polioliol.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la mezcla para formar el polioliol PIPA incluye además un estabilizador sin base de silicona que es diferente del polioliol PIPA.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la mezcla para formar el polioliol PIPA incluye además una amina primaria como co-reaccionante con el polioliol de bajo peso equivalente para obtener partículas basadas en copolímero PIPA/PHD.
- 40 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la densidad de la espuma es de 15 a 25 kg/m<sup>3</sup>.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el componente de aditivo está exento de retardantes de llama no halogenados.
- 45 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el componente de aditivo está exento de retardantes de llama halogenados.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el componente de aditivo incluye al menos un retardante de llama no halogenado y al menos un retardante de llama halogenado.