

## **MACRÓMERO Y PROCESO PARA ELABORAR POLIOLES DE POLÍMERO**

Esta invención se relaciona con métodos para elaborar dispersiones de partículas de polímero en un poliol.

Los "polioles de polímero" (a veces conocidos como "polioles de copolímero") se usan ampliamente como materias primas para fabricar espuma de poliuretano flexible y otros productos de poliuretano. Tienen una fase continua compuesta de uno o más compuestos que tienen múltiples grupos hidroxilo (es decir, un "poliol") en el cual otro polímero se dispersa en forma de partículas pequeñas. Las partículas de polímero dispersas ayudan a formar células abiertas y a aumentar el soporte de carga de la espuma de poliuretano que se elabora con el poliol de polímero.

La estabilidad es una característica importante de los polioles de polímero. Si la dispersión es inestable, parte o toda la fase polimérica dispersa puede asentarse a medida que el poliol de polímero se almacena, transporta y usa. Esto conduce a la acumulación de suciedad de los equipos de transporte, almacenamiento y procesamiento, inconsistencias en el producto de poliol de polímero e inconsistencias en los poliuretanos elaborados a partir del poliol de polímero.

La estabilidad se mejora mediante el uso de estabilizadores. El estabilizador contiene grupos solubles en poliol, típicamente, cadenas poliéter que pueden tener pesos moleculares de hasta varios miles. Algunos o todos los estabilizadores residen en la superficie de las partículas de polímero dispersas, donde se cree que los grupos solubles en poliol estabilizan las partículas a través de la interacción de estos grupos solubles en poliol con la fase continua de poliol.

Un tipo común de estabilizador es un compuesto "macrómero", típicamente un poliol de poliéter en el cual uno o más de los grupos hidroxilo se terminan con un grupo que contiene insaturación polimerizable. Esos estabilizadores insaturados pueden copolimerizarse con los monómeros de vinilo usados para elaborar las partículas de polímero dispersas, al injertar de esta manera el estabilizador directamente a las partículas. El grupo de terminación es casi siempre un poliisocianato etilénicamente insaturado, tal como isocianato de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo (TMI) o metacrilato de isocianatoetilo (IEM). Otros tipos de agentes de terminación incluyen haluros tales como cloruro de vinil

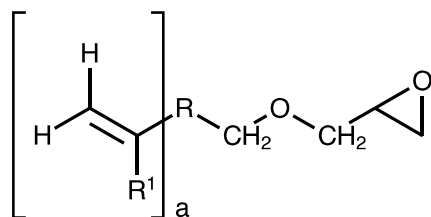
bencilo y siloxanos etilénicamente insaturados tales como viniltrimetoxilsilanos.

Un inconveniente asociado con el uso de estos agentes de terminación de isocianato es que son muy reactivos con agua, que incluyen humedad atmosférica, y tienden a formar subproductos de amina y urea durante el almacenamiento y la manipulación. Los subproductos de amina y urea no son compuestos estabilizadores útiles y no reaccionan con polioles para formar compuestos estabilizadores. Los estabilizadores hechos de los agentes de terminación de isocianato tienden a ser inconsistentes en su composición y su desempeño. Los polioles de polímero elaborados a partir de estos estabilizadores frecuentemente son menos estables que lo deseado. La presencia de subproductos de amina y urea también puede interferir con el procesamiento de los polioles de polímero para producir espuma de poliuretano. Sería deseable evitar estos problemas.

Se han sugerido compuestos de epóxido para usar en la producción de estabilizadores para los polioles de polímero. Ver, *p. ej.*, la patente de los EE. UU. núm. 9,994,701, que menciona sin mayor desarrollo la posibilidad de usar un epóxido insaturado como agente de terminación. La patente de los EE.

UU. núm. 5,059,641 describe polioles modificados con epóxido como estabilizadores útiles, pero en este caso ni el compuesto de epóxido ni el estabilizador es insaturado, y el estabilizador no puede copolimerizarse con los monómeros de vinilo durante el proceso de fabricación.

En un aspecto, esta invención es un proceso para elaborar un poliol de polímero, que comprende polimerizar uno o más monómeros etilénicamente insaturados de bajo peso molecular que tienen un peso molecular no mayor que 150 en una fase continua de poliol líquido y en presencia de un estabilizador para formar una dispersión de partículas de polímero sólido en la fase de poliol líquido continuo, en donde el estabilizador incluye (i) un macrómero producido en una reacción de un poliéter que contiene hidroxilo con un compuesto de epóxido que tiene un enlace doble carbono-carbono polimerizable; (ii) un polímero preformado formado mediante la polimerización de un enlace doble carbono-carbono de tal macrómero, o (iii) una mezcla de (i) y (ii), en donde el compuesto de epóxido se representa por la estructura I:



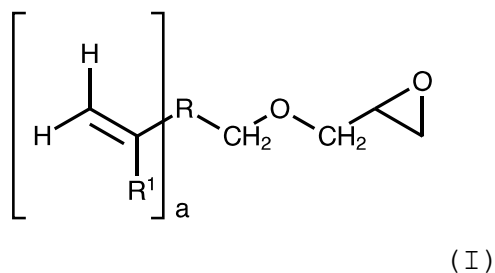
(I)

en donde a es un número positivo, R es un enlace covalente o un grupo de enlace orgánico y R<sup>1</sup> es un grupo hidrocarbilo o hidrógeno que tiene hasta 6 átomos de carbono. Estos compuestos de epóxido pueden entenderse como que corresponden a un éter glicídico de un compuesto de CH<sub>2</sub>=CHR<sup>1</sup>-R-CH<sub>2</sub>-OH.

El solicitante ha descubierto que muchos tipos de compuestos de epóxido insaturado no son adecuados para usar en la elaboración de un macrómero o estabilizador. Se ha descubierto que los compuestos epoxi que tienen dos grupos metileno unidos directamente al oxígeno de éter que se muestra en la estructura I exhiben buena reactividad con un poliéter que contiene hidroxilo mientras participa en pocas o ninguna reacción secundaria no deseada. El macrómero resultante también se polimeriza bien durante la formación de un polímero preformado y/o durante la etapa de polimerización que produce el poliol de polímero.

En ciertas modalidades, el estabilizador incluye un macrómero insaturado. El macrómero es un producto de reacción de un poliéter que contiene hidroxilo con un compuesto de epóxido como se describió anteriormente. Un grupo alcohol del poliéter reacciona con el grupo epóxido del compuesto de epóxido en una reacción de apertura de anillo para formar un enlace éter. Esto introduce al poliéter un grupo de terminación que contiene insaturación polimerizable carbono-carbono. Como resultado de la apertura del anillo epóxido se forma un grupo hidroxilo.

El compuesto de epóxido se representa por la estructura I:

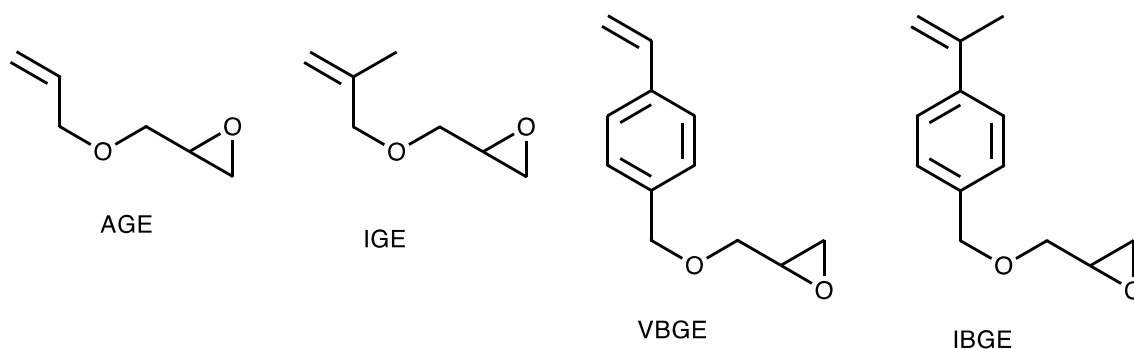


en donde a es un número positivo, R es un enlace covalente o un grupo de enlace orgánico y  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo o hidrógeno que tiene hasta 6 átomos de carbono. Estos compuestos de epóxido pueden entenderse como que corresponden a un éter glicídico de un compuesto de  $CH_2=CHR^1-R-CH_2-OH$ . R es, preferentemente un enlace covalente, alquileo lineal o

ramificado que tiene hasta 12 (tales como 1-6) átomos de carbono, fenileno, o un fenileno sustituido con alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono.  $R^1$  es preferentemente metilo o hidrógeno. El compuesto de epóxido puede tener un peso molecular de, por ejemplo, hasta 500, hasta 300, hasta 250 o hasta 170.

En algunas modalidades, R es un enlace covalente o fenileno,  $R^1$  es metilo o hidrógeno y a es uno. En tales modalidades, el compuesto de epóxido puede ser un alil glicidil éter, un isopropenil glicidil éter, un éter glicídico de un compuesto vinilaromático o un éter glicídico de un compuesto aromático isopropenilo.

Los ejemplos de compuestos de epóxido útiles incluyen vinil bencil glicidil éter (VBGE), isopropenil bencil glicidil éter (IBGE), alil glicidil éter (AGE) e isopropenil glicidil éter (IGE), que tienen las siguientes estructuras respectivas:



De estos, VBGE tiene mayor preferencia. Se ha descubierto que muchos compuestos insaturados de epóxido son adecuados para formar un macrómero por varias razones. En algunos casos, el compuesto de epóxido insaturado reacciona lentamente con el poliéter, de manera que se produce poco macrómero. El monóxido de divinilbenceno es un ejemplo de dicho compuesto de epóxido de reacción escasa. Otros compuestos tales como isopropenilfenil glicidil éter se pueden acoplar en reacciones secundarias no deseadas, además de ser poco reactivos con el poliéter. Se ha descubierto que los éteres glicídicos de estructura I tienen reactividad deseable y participan en pocas reacciones secundarias no deseadas. Estos producen el macrómero deseado en buenos rendimientos. Estos compuestos de epóxido son bastante no reactivos con la humedad atmosférica. VBGE y AGE tienen las ventajas adicionales de ser líquidos a temperatura ambiente.

El poliéter puede ser, por ejemplo, un polímero de uno o más de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 1,3-butileno, tetrahidrofurano, óxido de ciclohexano, epiclorohidrina y óxido de estireno. Un poliéter preferido es un homopolímero de óxido de propileno o un copolímero aleatorio y/o de bloque de óxido de propileno y

óxido de etileno. En una modalidad particular, el poliéter es un copolímero aleatorio de 80 a 95 % en peso de óxido de propileno y de 5 a 20 % de óxido de etileno, especialmente un copolímero aleatorio de 84 a 90 % en peso de óxido de propileno y de 10 a 16 % en peso de óxido de etileno. Para los fines de esta invención, se considera que un copolímero de óxido de propileno y óxido de etileno es "aleatorio" si el óxido de propileno y el óxido de etileno se proporcionan a la polimerización en las proporciones antes mencionadas y se polimerizan simultáneamente.

El poliéter antes de la reacción con el compuesto de epóxido puede tener uno o más grupos hidroxilo. Puede tener, por ejemplo, 2 a 16, 2 a 12, 2 a 8 o 4 a 8 grupos hidroxilo.

El peso equivalente de hidroxilo del poliéter antes de la reacción con el compuesto de epóxido puede ser, por ejemplo, al menos 300, al menos 500, al menos 1000 o al menos 1500, y puede ser, por ejemplo, hasta 3000, hasta 2500 o hasta 2000. El peso equivalente se determina convenientemente mediante el uso de métodos de titulación según ASTM 4274-88 o equivalente, al convertir el número de hidroxilo medido en mg KOH/g a peso equivalente mediante el uso de la relación:  $\text{Peso equivalente} = 56,100 \div \text{número de hidroxilo}$ . El peso molecular

del poliéter puede ser, por ejemplo, al menos 300, al menos 1000, al menos 2500, al menos 5000, al menos 6000, al menos 8000 o al menos 11,000 g/mol y, por ejemplo, hasta 25,000, hasta 15,000 o hasta 14,000 g/mol. Los pesos moleculares como se informan en la presente descripción son promedios numéricos como se determina mediante métodos de cromatografía de permeación en gel, frente a un estándar de poliestireno.

El poliéter antes de la reacción con el compuesto de epóxido contiene preferentemente no más de 0.2 miliequivalentes por gramo de insaturación terminal, según lo medido de acuerdo con ASTM 4671-16.

El compuesto de epóxido y el poliéter pueden hacerse reaccionar en una relación de, por ejemplo, hasta 1 mol de compuesto de epóxido por equivalente de grupos hidroxilo proporcionados por el poliéter. Una relación preferida es hasta 1.25 o hasta 1 mol de compuesto de epóxido por mol de poliéter para minimizar la formación de compuestos de macrómero que tienen dos o más enlaces dobles carbono-carbono. Una relación especialmente preferida es 0.2 a 0.8 o 0.25 a 0.6 moles del compuesto de epóxido por mol del poliéter.

El producto de la reacción del compuesto de epóxido y poliéter es un macrómero que tiene una porción poliéter y un promedio al menos un grupo terminal que tiene un enlace doble carbono-carbono polimerizable que corresponde al compuesto de epóxido inicial. Por "polimerizable" se entiende que el enlace doble puede polimerizarse con enlaces dobles o triples carbono-carbono de otras moléculas (que incluyen otras moléculas de macrómero y los monómeros etilénicamente insaturados de bajo peso molecular descritos en la presente descripción) para formar un polímero. El macrómero tiene preferentemente un promedio de 1 a 2, con mayor preferencia 1 a 1.5, enlaces dobles carbono-carbono polimerizables por molécula.

Una porción del poliéter de partida puede permanecer sin reaccionar, especialmente cuando se usa menos de un mol de compuesto de epóxido por mol de compuesto de epóxido. Generalmente, es innecesario separar el macrómero del poliéter sin reaccionar antes de usar el macrómero para fabricar un poliol de polímero.

El macrómero puede contener uno o más grupos hidroxilo. En algunas modalidades, el macrómero contiene al menos uno, al menos 2 o al menos 3 grupos hidroxilo por molécula. En

modalidades particulares, el macrómero contiene de 3 a 8, a 7 o 4 a 6 grupos hidroxilo por molécula.

El peso molecular del macrómero es, generalmente, igual al del poliéter más el del grupo introducido en la reacción de terminación. El peso molecular promedio en número del macrómero puede ser, por ejemplo, al menos 500, al menos 1250, al menos 2750, al menos 5250, al menos 6250, al menos 8250 o al menos 11,250 g/mol y, por ejemplo, hasta 26,000, hasta 16,000 o hasta 15,000 g/mol.

En modalidades específicas la porción de poliéter del macrómero es un copolímero aleatorio de una mezcla de 84 a 90 % en peso de óxido de propileno y 10 a 16 % en peso de óxido de etileno que tiene un peso molecular de 8000 a 15,000 g/mol y, con mayor preferencia 11,000 a 14,000 g/mol, y el macrómero contiene 3 a 7 grupos hidroxilo por molécula y de 1 a 1.5 grupos insaturados polimerizables por molécula. En otras modalidades específicas, la porción de poliéter del macrómero es un copolímero aleatorio de una mezcla de 85 a 90 % en peso de óxido de propileno y 10 a 15 % en peso de óxido de etileno, que tiene un peso molecular de 10,000 a 15,000 g/mol, y el macrómero contiene 4 a 6 grupos hidroxilo

por molécula y 1 a 1.5 grupos insaturados polimerizables por molécula.

El compuesto epóxido y el poliéter se combinan y se someten a condiciones bajo las cuales al menos un grupo hidroxilo del poliéter reacciona con un anillo epóxido de una molécula del compuesto de epóxido, lo que abre el anillo epóxido y forma un enlace éter a uno de los átomos de carbono del anillo. Un grupo hidroxilo se produce en esta reacción. Las condiciones de reacción adecuadas incluyen una temperatura de 0 a 200 °C y una presión de manera que los materiales de partida no hierven. Preferentemente, la reacción se realiza bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, helio o argón, y en ausencia de radicales libres u otras condiciones tales que inducirían la polimerización de los enlaces dobles carbono-carbono.

La reacción puede catalizarse. Los ejemplos de catalizadores útiles incluyen hidróxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos y ácidos de Lewis. Los catalizadores de hidróxido de metal alcalino y de alcóxido de metal alcalino son de particular interés porque el poliéter se puede preparar al polimerizar uno o más óxidos de alquileo en presencia de un hidróxido de metal alcalino o alcóxido de

metal alcalino. Típicamente, el poliéter se neutraliza al final de la etapa de polimerización para convertir las entidades del terminal  $-O^-M^+$  (M que representa el metal alcalino) a grupos hidroxilo. Una ventaja de catalizar la reacción con un hidróxido o alcóxido de metal alcalino es que la reacción del poliéter y el compuesto de epóxido puede realizarse antes de que el poliéter se haya neutralizado. En cambio, el poliéter se produce en una polimerización mediante el uso de un catalizador de polimerización de hidróxido de metal alcalino o de alcóxido de metal alcalino y, sin neutralizar el poliéter resultante, al combinar el poliéter con un compuesto de epóxido de la estructura I y hacerlos reaccionar para producir el macrómero. Después, el macrómero puede neutralizarse. Esto puede realizarse en el mismo recipiente o equipo en el que el poliéter se polimeriza

El tiempo requerido para la reacción puede ser, por ejemplo, de 1 minuto a 24 horas.

El estabilizador de la invención incluye los macrómero como se acaba de describir, y/o un polímero preformado de tal macrómero. Tal polímero preformado puede formarse al homopolimerizar el macrómero o al copolimerizar el macrómero con uno o más monómeros etilénicamente insaturados que

tienen un peso molecular de hasta 150. El polímero preformado puede tener un peso molecular promedio en número de 30,000 a 1,000,000 g/mol, según lo medido por cromatografía de permeación en gel frente a un estándar de poliestireno, y un promedio de 1 a 20 cadenas de poliéter sustitutas por molécula. Puede ser un copolímero de bloque o aleatorio del macrómero y uno u otros monómeros etilénicamente insaturados que tienen un peso molecular de hasta 150.

Un comonómero útil para elaborar el polímero preformado del macrómero es estireno, aunque son adecuados otros monómeros aromáticos de vinilo y/o uno o más ésteres de acrilato, uno o más ésteres de metacrilato, acrilonitrilo y lo similar. La cantidad de monómero de bajo peso molecular (cuando se usa para elaborar el macrómero) puede variar de, por ejemplo, 0.1 a 10 partes en peso por parte en peso de macrómero, y con mayor preferencia de 1 a 5 partes en peso por parte en peso de macrómero.

La polimerización o copolimerización del macrómero para formar el polímero preformado se puede realizar en una polimerización con radicales libres, que incluye en una "polimerización con radicales controlada", que se refiere a un proceso vivo de

polimerización de radicales libres caracterizado porque se establece un equilibrio dinámico entre los radicales de propagación y especies inactivas, lo que permite que los radicales queden atrapados reversiblemente. Se conocen varios tipos de polimerizaciones con radicales controladas que incluyen, por ejemplo, polimerización con radicales mediada por cobalto (CMPR), polimerización mediada con radicales libres estable (SFRMP) (que incluye, por ejemplo, una polimerización mediada por nitroxilo (NMP)), polimerización con radicales de transferencia de átomos (ATRP) y transferencia de cadena de fragmentación de adición reversible (RAFT). Los procesos preferidos son los procesos de polimerización mediada por nitroxilo y RAFT.

La polimerización del macrómero para formar el polímero preformado puede realizarse a granel, pero en cambio puede realizarse como una mezcla o dispersión en un portador. El portador puede constituir hasta aproximadamente 80 %, preferentemente aproximadamente 20 a 80 % y con mayor preferencia aproximadamente 50 a 80 %, del peso combinado del portador, macrómero y monómeros de bajo peso molecular (si los hubiese). El material portador puede incluir, por ejemplo, un poliol de poliéter tal como, por ejemplo, una

porción sin terminación del copolímero aleatorio usado en la preparación del macrómero.

Alternativa o adicionalmente, el portador puede incluir uno o más compuestos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de aproximadamente 250 o menos, que no son poliéteres y no son copolimerizables con el macrómero, y que son solventes para el/los monómero(s) de bajo peso molecular. Los portadores adecuados de este tipo incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno o xileno, hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, monoalcoholes, tales como etanol e isopropanol, y cetonas, tales como acetona. Si tal compuesto de bajo peso molecular se usa como todo o parte del portador, debe eliminarse antes, durante o después del tiempo que el polímero preformado se usa para elaborar el poliol de polímero. Similarmente, los monómeros residuales y otros subproductos de polimerización volátiles pueden eliminarse del polímero preformado antes, durante o después del tiempo que se prepara el poliol de polímero. Estos materiales se pueden eliminar al someter el polímero preformado o el poliol de polímero a presiones reducidas y/o temperaturas elevadas, o mediante otros métodos de extracción.

En el proceso de fabricación de poliol de esta invención, uno o más monómeros etilénicamente insaturados de bajo peso molecular que tienen un peso molecular no mayor que 150 se polimerizan en una fase continua de poliol líquido y en presencia de un estabilizador como se describe en la presente descripción, es decir, un macrómero, como se describió anteriormente y/o un polímero preformado de este. Se encuentra presente de 1.5 a 15 % en peso del estabilizador de la invención, basado en el peso de los monómeros de bajo peso molecular. Una cantidad preferida es 2 a 10 % en peso y una cantidad aun con mayor preferencia es 2 a 8 % en peso, basado en el peso de los monómeros de bajo peso molecular.

Pueden estar presentes estabilizadores adicionales además del macrómero y/o el polímero preformado de esta invención. Sin embargo, se prefiere que el macrómero y/o el polímero preformado de este constituyan al menos 50 %, preferentemente al menos 75 %, con mayor preferencia al menos 90 % del peso total de todos los estabilizadores. El macrómero y/o el polímero preformado pueden ser los únicos estabilizadores presentes. Una ventaja de esta invención es que se logran resultados muy buenos cuando el macrómero se usa como estabilizador sin polimerización previa. Por lo tanto, en modalidades preferidas, el macrómero no se forma en un

polímero preformado y el macrómero constituye al menos 50 %, al menos 75 %, al menos 95 % del peso de todos los estabilizadores. Puede constituir hasta el 100 % del peso de todos los estabilizadores.

Los métodos adecuados para producir polioles de polímero incluyen los descritos, por ejemplo, USP 4,513,124, USP 4,588,830, USP 4,640,935, USP 5,854,386, USP 4,745,153, USP 5,081,180, USP 6,613,827 y EP 1 675 885, modificados mediante el uso del estabilizador de esta invención. Generalmente, estos métodos incluyen disolver el monómero o monómeros de bajo peso molecular en un poliol y en presencia del estabilizador, y someter el monómero disuelto a condiciones de polimerización hasta que las cadenas de polímero precipiten y se conviertan en partículas de polímero sólido dispersas en una fase de poliol continua.

Los ejemplos de monómeros útiles de bajo peso molecular incluyen, por ejemplo, dienos conjugados alifáticos tales como butadieno e isopreno; monómeros aromáticos de monovinilideno tales como estireno,  $\alpha$ -metil estireno, t-butil estireno, cloroestireno, cianoestireno y bromoestireno; ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, y ésteres o anhídridos de estos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de

metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de butilo, ácido itacónico, anhídrido maleico y lo similar; nitrilos y amidas  $\alpha,\beta$ -insaturados como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetil acrilamida, N-(dimetilaminometil) acrilamida y lo similar; ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo, éteres de vinilo, cetonas de vinilo, haluros de vinilo y vinilideno, y lo similar. Se prefieren los monómeros aromáticos de monovinilideno, tales como estireno y nitrilos etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo. Especialmente preferidas son las mezclas de estireno y acrilonitrilo; tal mezcla puede contener, por ejemplo, 50 a 90 % en peso de estireno y 10 a 50 % en peso de acrilonitrilo.

El poliol que forma la fase continua en el producto de poliol de polímero es un material orgánico o mezcla de materiales orgánicos que es un líquido a temperatura ambiente (23 °C) y que contiene un promedio de al menos 1.5 grupos reactivos con isocianato por molécula. Para los fines de esta invención, el término "poliol" se usa como un término abreviado para tales materiales, aunque los grupos reactivos con isocianato reales en un caso particular pueden no ser necesariamente grupos hidroxilo. Además, para los fines de esta invención, el macrómero o polímero preformado del macrómero no se considera

parte del poliol. El poliol líquido contiene preferentemente un promedio de 1.8 a 8 grupos reactivos con isocianato/molécula, especialmente de 2 a 4 de tales grupos. Los grupos reactivos con isocianato son preferentemente hidroxilo alifáticos, hidroxilo aromático, amino primario y/o grupos amino secundarios. Se prefieren los grupos hidroxilo. Los grupos hidroxilo son preferentemente grupos hidroxilo primarios o secundarios.

El peso equivalente del poliol por grupos reactivos con isocianato dependerá de las aplicaciones previstas. Se prefieren los polioles que tienen un peso equivalente de 400 o mayor, tal como de 400 a 3000, para formar poliuretanos elastoméricos tales como espumas de poliuretano en bloque o moldeadas, elastómeros de poliuretano microcelulares y elastómeros de poliuretano no celulares. Se prefieren polioles de peso equivalente más bajos, tales como aquellos que tienen un peso equivalente de 31 a 399, para elaborar espumas de poliuretano y poliuretanos estructurales rígidos.

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

Los polioles de poliéter incluyen, por ejemplo, polímeros de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de tetrametileno, copolímeros de bloque y/o aleatorios de estos, y lo similar. De particular interés son los homopolímeros de óxido de (poli)propileno; copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno en los que el contenido de óxido de (poli)etileno es, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso; polímeros de óxido de (poli)propileno con terminación de óxido de etileno; y copolímeros aleatorios con terminación de óxido de etileno de óxido de propileno y óxido de etileno. Los polioles de poliéter pueden contener niveles bajos de insaturación terminal (por ejemplo, menos de 0.02 meq/g o menos de 0.01 meq/g). Los ejemplos de tales polioles de poliéter de baja insaturación incluyen los elaborados mediante el uso de los denominados catalizadores de cianuro de metal doble (DMC), como se describe, por ejemplo, en las patentes de los EE. UU. núms. 3,278,457, 3,278,458, 3,278,459, 3,404,109, 3,427,256, 3,427,334, 3,427,335, 5,470,813 y 5,627,120. Los polioles de poliéster típicamente contienen aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400 a 1500. Un poliéter sin

terminación de la reacción formadora de macrómero puede formar todo o parte del poliol.

Los poliésteres adecuados incluyen productos de reacción de polioles, preferentemente dioles, con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, preferentemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácido dicarboxílico. Otros poliésteres adecuados incluyen polímeros de lactonas cíclicas, tales como policaprolactona.

Los polioles adecuados preparados a partir de aceites vegetales y grasas animales incluyen, por ejemplo, polioles que contienen grupos hidroximetilo, como se describe en WO 04/096882 y WO 04/096883; aceite de ricino, los denominados aceites vegetales "soplados" y polioles preparados al hacer reaccionar un aceite vegetal con una alcanolamina (tal como trietanolamina) para formar una mezcla de monoglicéridos, diglicéridos y productos de reacción de las amidas de ácidos grasos, que son etoxilados para aumentar la reactividad y proporcionar un carácter algo más hidrófilo. Los materiales del último tipo se describen, por ejemplo, en GB1248919.

Los polioles de bajo peso equivalente adecuados incluyen materiales que no son copolimerizables con el estabilizador y

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

En la polimerización, la cantidad de monómeros de bajo peso molecular puede variar de 5 a 65 %, preferentemente de 15 a 55 % y, con mayor preferencia de 35 a 50 %, en peso de todos los componentes de la mezcla de reacción. En general, los "sólidos" del producto, es decir, el porcentaje en peso de partículas de polímero sólidas en el producto en peso, se consideran iguales que el porcentaje en peso de monómeros de bajo peso molecular presentes en el proceso de polimerización, al asumir una conversión esencialmente completa (95 % o más) de monómeros a polímero, que es típico. El o los polioles que forman la fase continua de polioliol pueden constituir 10 a 94 %, preferentemente 30 a 70 %, con

mayor preferencia 40 a 60 % en peso, basado en el peso del producto.

Pueden estar presentes varios otros ingredientes durante el proceso de producción de poliol de polímero, además del o los polioles, monómeros y estabilizadores de bajo peso molecular. Preferentemente, está presente un catalizador de polimerización. El catalizador de polimerización es, preferentemente un iniciador de radicales libres que genera radicales libres bajo las condiciones del proceso de polimerización. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos peroxi tales como peróxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos; compuestos azo y lo similar. Los ejemplos específicos incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de di(decanoilo), peróxido de dilaurilo, perneodecanoato de t-butilo, 1,1-dimetil-3-hidroxibutil peróxido-2-etil hexanoato, peróxido de di(t-butilo), acetato de t-butilperoxidietilo, peroctoato de t-butilo, isobutirato de peroxi t-butilo, hexanoato de peroxi-3,5,5-trimetilo t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peroxipivulato de t-butilo, peroxi pivalato de t-amilo, hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, azo bis(isobutironitrilo), 2,2'-

azo bis(2-metilbutironitrilo) y lo similar. Pueden usarse dos o más catalizadores. La cantidad de catalizador puede variar de 0.01 a 5 %, preferentemente 0.0.1 a 3 % en peso, basado en el peso del monómero o monómeros de bajo peso molecular.

Un regulador de peso molecular tal como un agente de transferencia de cadena es otro ingrediente útil. Los ejemplos de estos incluyen alcoholes alifáticos de bajo peso molecular tales como isopropanol, etanol y t-butanol; tolueno; etilbenceno; ciertas aminas terciarias tales como trietilamina; mercaptanos tales como n-dodecilmercaptano y octadecilmercaptano; y alcanos clorados, tales como tetracloruro de carbono, tetrabromina de carbono, cloroformo, cloruro de metileno y lo similar. Típicamente, estos materiales están presentes (si se usaran) en cantidades que varían de 0.01 a 3 %, preferentemente 0.25 a 2 %, basado en el peso de los monómeros de bajo peso molecular.

Frecuentemente es beneficioso proporcionar partículas de siembra en la polimerización. Las partículas de siembra son partículas sólidas de un polímero orgánico; con la máxima preferencia, el polímero orgánico es un polímero de uno o más de los mismos monómeros de bajo peso molecular usados en la

polimerización. Las partículas de siembra pueden tener cualquier tamaño de partícula conveniente hasta el tamaño de partícula objetivo para la polimerización. Las partículas de siembra se proporcionan más convenientemente en forma de una dispersión de las partículas en una fase de poliol. Dicha dispersión puede fabricarse especialmente. Sin embargo, una dispersión de siembra puede ser simplemente una porción de un poliol de polímero previamente fabricado, tal como, por ejemplo, una porción de un lote previamente preparado del mismo producto de poliol de polímero. En los procesos industriales discontinuos o semidiscontinuos, un "talón" del reactor, es decir, una porción pequeña de un lote elaborado previamente de polímero de copolímero que permanece en el recipiente de reacción después de eliminar el producto, es una fuente útil de partículas de siembra. Las partículas de siembra constituyen, preferentemente hasta 5 %, preferentemente hasta 2 % y, con mayor preferencia hasta 1 %, del peso del poliol de polímero de producto. Si las partículas de siembra se proporcionan en forma de una dispersión de siembra, la dispersión de siembra puede constituir hasta el 10 %, preferentemente hasta el 5 % y con mayor preferencia hasta el 3 % del peso total del poliol de polímero de producto.

Típicamente, la polimerización se realiza a una temperatura elevada, por debajo de la temperatura a la cual cualquiera de los polioles y/o monómeros de bajo peso molecular hierven bajo las condiciones de presión usadas, típicamente, de 80 a 200 °C, más típicamente 100 a 140 °C, aún más típicamente de 110 a 130 °C. El iniciador de radicales libres puede seleccionarse junto con la selección de la temperatura de polimerización, para que el iniciador de radicales libres se descomponga para producir radicales libres a la temperatura de polimerización.

Típicamente, la polimerización se realiza con agitación para mantener los monómeros de bajo peso molecular dispersos en forma de gotitas pequeñas en la fase de poliol hasta que se hayan polimerizado para formar partículas sólidas. La polimerización continúa hasta que se forman partículas de polímero sólidas y, preferentemente hasta que al menos 90 %, con mayor preferencia al menos 95 % en peso de los monómeros de bajo peso molecular se hayan convertido en polímero. Durante la polimerización, el macrómero y/o el polímero preformado de este pueden, en algunos casos, copolimerizarse con los monómeros de bajo peso molecular para injertar el macrómero o polímero preformado de este a las partículas de polímero dispersas.

La polimerización puede realizarse de manera continua, o en diversos procesos discontinuos y semicontinuos. Un proceso continuo se caracteriza por la introducción continua de poliol(es), estabilizador, y monómeros de bajo peso molecular en la polimerización, y retiro continuo del producto. En un proceso semicontinuo, al menos una porción de los monómeros de bajo peso molecular se introduce continuamente o intermitentemente en la polimerización, pero el producto no se retira continuamente, preferentemente no se extrae hasta que se completa la polimerización. En el proceso semicontinuo, algunos o todos los polioles y/o estabilizador pueden añadirse continuamente o intermitentemente durante el proceso, pero las cantidades completas de esos materiales pueden en su lugar cargarse en el aparato de polimerización antes del comienzo de la polimerización. En un proceso discontinuo, todos los polioles, estabilizadores y monómeros de bajo peso molecular se cargan al comienzo de la polimerización, y el producto no se extrae hasta que se completa la polimerización.

Después de que se completa la polimerización, el producto puede someterse a operaciones tales como la eliminación de volátiles (tales como monómeros residuales y/u otros materiales de bajo peso molecular). Los volátiles pueden eliminarse, por ejemplo, al calentar y/o someter el producto a presiones subatmosféricas.

Un poliol de polímero de la invención puede contener 5 a 65 %, preferentemente 15 a 55 % y con mayor preferencia 35 a 50 %, en peso de partículas de polímero dispersas. En general, se considera que la cantidad de partículas de polímero dispersas en el producto es la misma que la cantidad de monómeros de bajo peso molecular usados en el proceso de producción de poliol de polímero. El tamaño de las partículas de polímero termoplástico dispersas puede ser de aproximadamente 100 nanómetros a 100 micrómetros de diámetro, según lo medido por microscopía, con un tamaño mínimo de partícula preferido que es de al menos 250 nanómetros, un tamaño de partícula máximo preferido de 20 micrómetros y un tamaño de partícula con mayor preferencia de 250 nanómetros a 20 micrómetros y un tamaño de partícula especialmente preferido de 500 nanómetros a 3 micrómetros. Una ventaja de esta invención es que se pueden usar cantidades algo más grandes de estabilizador en esta invención sin producir un gran aumento en la viscosidad cuando se añade agua al producto. Dado que pueden usarse cantidades mayores de estabilizador, se observa una mejor estabilización de las gotitas de monómero, lo que conduce a tamaños de partícula más pequeños. El tamaño de partícula más pequeño puede relacionarse con mejoras en la eficiencia de refuerzo (como se manifiesta por la dureza de la espuma normalizada a la densidad) que frecuentemente se

observan cuando el poliol de polímero de la invención se usa para fabricar espuma de poliuretano flexible.

El macrómero y/o el polímero preformado del macrómero (que puede injertarse a las partículas de polímero dispersas) puede constituir 0.25 a 10 %, preferentemente de 0.5 a 8 % y, con mayor preferencia de 0.5 a 5 % basado en el peso del producto. El o los polioles que forman la fase continua de poliol pueden constituir 10 a 94 %, preferentemente 30 a 70 %, con mayor preferencia 40 a 60 % en peso, basado en el peso del producto.

El poliol de polímero es útil para elaborar una amplia variedad de productos de poliuretano y/o poliurea. Los productos de poliuretano y/o poliurea serán en la mayoría de los casos materiales elastoméricos que pueden ser no celulares, microcelulares o espumados. Los poliuretanos se preparan típicamente al hacer reaccionar el poliol de polímero o dispersión con un poliisocianato. El producto de poliol de polímero puede mezclarse con uno o más polioles adicionales, que incluyen los tipos descritos anteriormente, para ajustar el contenido de sólidos a un nivel deseado o proporcionar características particulares a un poliuretano elaborado a partir del poliol de polímero. La reacción con el

poliisocianato se realiza en presencia de un agente de soplado o gas cuando se desea un producto celular. La reacción se puede realizar en un molde cerrado, pero en algunas aplicaciones, tal como la espuma en bloque, generalmente se permite que la mezcla de reacción aumente más o menos libremente para formar un material de espuma de baja densidad. Generalmente, el poliol de polímero de la invención se puede usar de la misma manera que los materiales de poliol de polímero convencionales, mediante el uso de los mismos tipos generales de procesos que se usan con los materiales convencionales.

Los poliisocianatos adecuados incluyen isocianato aromático, cicloalifático y alifático. Los poliisocianatos ilustrativos incluyen diisocianato de m-fenileno, toluen-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, hexameten-1,6-diisocianato, tetrameten-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotolueno diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluidos los isómeros cis y/o trans), metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato hidrogenado, difenilmetano-2,4'-diisocianato hidrogenado, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, metano-4,4'-

diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, triisocianato de metano de 4,4'-trifenilo, un polifenilisocianato de polimetileno (PMDI), tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato.

Preferentemente, el poliisocianato es difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, PMDI, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato o mezclas de estos. El difenilmetano-4,4'-diisocianato, el difenilmetano-2,4'-diisocianato y las mezclas de estos se denominan genéricamente MDI, y se pueden usar todos. El tolueno-2,4-diisocianato, el tolueno-2,6-diisocianato y las mezclas de estos se denominan genéricamente TDI, y se pueden usar todos.

La cantidad de poliisocianato usado en la elaboración de un poliuretano se expresa comúnmente en términos de índice de isocianato, es decir, 100 veces la relación de grupos NCO a grupos reactivos con isocianato en la mezcla de reacción (que incluyen aquellos provistos por agua si se usa como agente de soplado). En general, el índice de isocianato puede variar desde tan bajo como 60 y tan alto como 500 o más. Sin embargo, para la producción de espuma de bloque convencional, el índice de isocianato varía típicamente de aproximadamente 95 a 140, especialmente de aproximadamente 105 a 115. En el moldeo y en espuma de bloque de alta

resiliencia, el índice de isocianato varía típicamente de aproximadamente 50 a aproximadamente 150, especialmente de aproximadamente 85 a aproximadamente 110.

Frecuentemente se usa un catalizador para promover la reacción formadora de poliuretano. La selección de un paquete de catalizador particular puede variar en cierta medida con la aplicación particular, el poliol de polímero o dispersión particular que se usa y los otros ingredientes en la formulación. El catalizador puede catalizar la reacción "gelificante" entre el o los polioles y el poliisocianato y/o, en muchas formulaciones de espuma de poliuretano, la reacción de ("soplado") de agua/poliisocianato que genera enlaces urea y dióxido de carbono libre para expandir la espuma. Al elaborar espumas sopladas por agua, es típico usar una mezcla de al menos un catalizador que favorece la reacción de soplado y al menos la otra favorece la reacción gelificante.

Se sabe que una amplia variedad de materiales cataliza las reacciones formadoras de poliuretano, que incluyen aminas terciarias, fosfinas terciarias, diversos quelatos metálicos, sales metálicas ácidas, bases fuertes, diversos alcoholatos y fenolatos metálicos y sales metálicas de ácidos orgánicos. Los catalizadores de mayor importancia son

los catalizadores de amina terciaria y los catalizadores de organoestaño. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter, trietilendiamina y dimetilalquilaminas donde el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. Frecuentemente se usan mezclas de estos catalizadores de amina terciaria.

Los ejemplos de catalizadores de organoestaño son cloruro estánnico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, otros compuestos de organoestaño de la fórmula  $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$ , en donde R es alquilo o arilo y n es 0-2 y lo similar. Los catalizadores de organoestaño comercialmente disponibles de interés incluyen catalizadores Dabco™ T-9 y T-12 (ambas composiciones de octoato estannoso disponibles de Evonik Corporation).

Los catalizadores se usan típicamente en pequeñas cantidades, por ejemplo, cada catalizador se usa de aproximadamente 0.0015

a aproximadamente 5 % en peso del poliol de alto peso equivalente.

Cuando se forma una espuma, la reacción del poliisocianato y el componente de poliol se realiza en presencia de un agente de soplado. Los agentes de soplado adecuados incluyen agentes de soplado físicos tales como diversos clorofluorocarbonos de bajo punto de ebullición, fluorocarbonos, hidrocarburos y lo similar. Los fluorocarbonos e hidrocarburos que tienen potenciales de calentamiento global y agotamiento de ozono bajos o cero son preferidos entre los agentes de soplado físicos. También son útiles los agentes de soplado químicos que se descomponen o reaccionan para producir un gas bajo las condiciones de la reacción formadora de poliuretano.

El agente de soplado puede ser, por ejemplo, agua o una mezcla de agua y un agente de soplado físico tal como un agente de soplado de fluorocarbono, hidrofluorocarbono, hidrohdrocarbono o un agente de soplado de hidrocarburo. El agua reacciona con grupos isocianato para liberar dióxido de carbono y formar enlaces urea. Típicamente, se usan aproximadamente 1 a aproximadamente 7, especialmente aproximadamente 2.5 a aproximadamente 5, partes en peso de

agua por 100 partes en peso de polioles en la formulación de espuma.

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

También se usa un surfactante estabilizador de espuma cuando se prepara una espuma de poliuretano. Se puede usar una amplia variedad de surfactantes de silicona como se usa comúnmente en la elaboración de espumas de poliuretano para elaborar las espumas con los polioles de polímero o dispersiones de esta invención. Los ejemplos de tales surfactantes de silicona están disponibles comercialmente con los nombres comerciales Tegostab™ (Evonkic Corporation), Niaux™ (Momentive Performance Materials) y Dabco™ (Evonik Corporation).

Además de los componentes anteriores, la formulación de poliuretano puede contener varios otros ingredientes opcionales, tales como los abridores de células; agentes de relleno tales como carbonato de calcio; pigmentos y/o colorantes, tales como dióxido de titanio, óxido de hierro,

óxido de cromo, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de carbón; agentes de refuerzo, tales como fibra de vidrio, fibras de carbono, vidrio en hojuelas, mica, talco y lo similar; biocidas; conservantes; antioxidantes; pirorretardantes; y lo similar.

En general, una espuma de poliuretano se prepara al mezclar el poliisocianato y el poliol de polímero en presencia del agente de soplado, surfactante, catalizador(es) y otros ingredientes opcionales según se desee, en condiciones tales que el poliisocianato y el poliol reaccionen para formar un polímero de poliuretano y/o poliurea mientras que el agente de soplado genera un gas que expande la mezcla reactiva. La espuma puede formarse mediante el denominado método de prepolímero (como se describe en la patente de los EE. UU. núm. 4,390,645, por ejemplo), en la que un exceso estequiométrico del poliisocianato se hace reaccionar primero con el o los polioles de alto peso equivalente para formar un prepolímero, que en una segunda etapa se hace reaccionar con un extensor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. Los métodos de formación de espuma (como se describe en las patentes de los EE.UU. núms. 3,755,212; 3,849,156 y 3,821,130, por ejemplo), también son adecuados. Se prefieren los denominados métodos de una sola inyección (como se describen en la patente de los EE.UU. núm.

2,866,744). En dichos métodos de una sola inyección, el poliisocianato y todos los componentes reactivos con poliisocianato se juntan simultáneamente y se hacen reaccionar. Tres métodos de una sola inyección ampliamente usados que son adecuados para su uso en esta invención incluyen procesos de espuma flexible en bloque, procesos de espuma en bloque flexible de alta resiliencia y métodos de espuma flexibles moldeados.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique de cualquier otra manera.

### **Ejemplos**

El vinil bencil glicidil éter (VBGE) se sintetiza de la siguiente manera: Se mezclan 4-vinilfenil metanol (98.3 partes), epiclorohidrina (106.2 partes), trietilamina (74.2 partes) y NaOH (29.3) en un matraz en un baño de hielo y se agita durante la noche. El producto resultante se filtra. El filtrado se separa al vacío para eliminar trietilamina y después se somete a 80 °C y 10 milibares de presión hasta que no se condensan más vapores. El producto vinil bencil

glicidil éter se confirma mediante cromatografía de gases y NMR.

Se combinan 100 partes de un copolímero aleatorio nominalmente hexafuncional, de 1864 de peso equivalente de 88.5 % de óxido de propileno y 11.5 % de óxido de etileno con aproximadamente 2000 ppm de hidróxido de potasio. Se añaden 0.7 partes de VBGE a temperatura ambiente y la mezcla de reacción resultante se mantiene a esa temperatura bajo una atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. El producto se filtra y se le disuelve t-butil catecol. Estas cantidades de VBGE y copolímero corresponden a una relación molar de aproximadamente 0.41 moles de VBGE por mol de copolímero. Aproximadamente 87 % del VBGE reacciona bajo estas condiciones. El producto es una mezcla de macrómero y copolímero sin reaccionar, el macrómero constituye aproximadamente 36 % del peso total del producto. Las moléculas de macrómero tienen, principalmente, 6 grupos hidroxilo y un solo enlace doble carbono-carbono terminal.

Cuando una reacción de terminación similar se realiza mediante la sustitución de isopropenilfenil glicidil éter por el VBGE, solo aproximadamente 9 % del isopropenilfenil glicidil éter reacciona para formar macrómero, y diversos subproductos no deseados. Cuando el monóxido de divinilbenceno se sustituye por

VBGE, solo aproximadamente 50 % del monóxido de divinilbenceno reacciona.

El poliol de polímero de Ejemplo 1 se prepara al cargar un reactor agitado con una mezcla de 58.1 partes de un poliol base (un copolímero aleatorio nominalmente trifuncional de 1000 de peso equivalente de 88.5 % de óxido de propileno y 11.5 % de óxido de etileno), 2.5 partes de un poliol de polímero formado previamente (el talón de una reacción de polimerización previa) y 5.0 partes de la mezcla del macrómero y copolímero sin reaccionar de arriba (es decir, aproximadamente 1.8 partes del macrómero). Esta mezcla se purga con nitrógeno y se vacía varias veces. La presión interna del reactor se lleva a 10 kPa y la mezcla luego se calienta a 125 °C. Por separado, 70 partes de estireno, 30 partes de acrilonitrilo, 0.49 partes de n-dodecilmercaptano y 0.18 partes de un iniciador de radicales libres se homogeneizan en una pequeña cantidad del poliol base. Esta mezcla se añade al reactor agitado a una velocidad uniforme durante tres horas. Al final de la adición de monómeros, se agrega una mezcla de un segundo iniciador de radicales libres en una pequeña cantidad de poliol base. Después, la temperatura de reacción se incrementa en 5 °C cada 30 minutos hasta que se alcanza una temperatura de 145 °C, después de lo

cual se deja reaccionar los contenidos del reactor durante otros 60 minutos. El reactor se enfría luego a 40 °C. El producto resultante se separa al vacío. Este producto, una dispersión estable y uniforme de partículas de polímero en el poliol base, se denomina Ejemplo 1. Contiene 34 % en peso de partículas dispersas de estireno-acrilonitrilo. El producto es estable frente a la sedimentación y, de cualquier otra manera, es similar en propiedades a un producto de poliol de polímero similar elaborado con el uso de un poliéter con terminación de TMI como macrómero.

El poliol de polímero comparativo A se elabora de la misma manera general, lo que aumenta las cantidades de estireno y acrilonitrilo para producir un producto de poliol de copolímero de 43 % de sólidos. El estabilizador en este caso se elabora mediante la terminación de 100 partes en peso del copolímero de peso equivalente 1864 con 0.9 partes de TMI (3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilisocianato). Esto resulta en una mezcla que contiene aproximadamente 45 % de copolímero terminado y 55 % del copolímero de peso equivalente 1864.

El poliol de polímero comparativo B se elabora usando los mismos ingredientes que el poliol de polímero comparativo A,

excepto en un proceso continuo. El poliol de polímero elaborado tiene 44 % de sólidos.

Las partículas del Ejemplo 1 de poliol de polímero son de tamaño similar a las de las muestras comparativas A y B, con esencialmente todas las partículas que tienen un tamaño menor que 10  $\mu\text{m}$ , según lo medido mediante métodos de difracción láser.

Las espumas de poliuretano flexibles se elaboran a partir de cada uno de los ejemplos 1 de poliol de polímero y los polioles de polímero comparativos A y B. Las formulaciones son como se establece en la Tabla 1. Los diversos ingredientes se pesan por separado en recipientes de tamaño adecuado. El poliol A (un copolímero aleatorio nominalmente trifuncional de peso molecular 3500 de óxido de propileno y óxido de etileno), el poliol de polímero, el surfactante de silicona, el agua y los catalizadores de amina se combinan en un matraz mediante un mezclador de alta velocidad a  $23 \pm 3$  °C. Una mayor cantidad de poliol A se agrega en las muestras comparativas F-A a F-D para diluir las formulaciones a niveles equivalentes de partículas de estireno-acrilonitrilo. El octoato estannoso se añade después de 30 segundos, seguido de 10 segundos después por el poliisocianato. La mezcla de reacción se mezcla durante 10

segundos adicionales y luego se vierte en una caja abierta de 8 litros, donde se eleva. 320 segundos después de agregar el poliisocianato (mezcla 80/20 de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno), las espumas se transfieren a un horno a 140 °C durante 5 minutos para completar el curado. Después, las espumas se envejecen durante 24 horas a 23±3 °C durante 24 horas antes de tomar las muestras para la prueba de propiedades.

Las espumas se evalúan para determinar la densidad (ISO 845), la deflexión de fuerza de compresión (CFD) (ISO 3386-1), la resistencia a la tracción y el alargamiento (ISO1798), la resistencia al desgarro (ISO 8067), resiliencia (ASTM D3574), el flujo de aire (ISO7231), el conjunto de compresión (ISO 1856) y el conjunto de compresión húmedo (ISO 13362). Los resultados son los indicados en la Tabla 2.

Tabla 1

| Ingrediente                 | Partes en peso |      |      |       |      |      |
|-----------------------------|----------------|------|------|-------|------|------|
|                             | Ej. 1          | F-A* | F-B* | Ej. 2 | F-C* | F-D* |
| Poliol A                    | 70.4           | 76.7 | 77.3 | 70.4  | 76.7 | 77.3 |
| Poliol de polímero<br>Ej. 1 | 29.6           | 0    | 0    | 29.6  | 0    | 0    |
| Poliol de polímero A        | 0              | 23.3 | 0    | 0     | 23.3 | 0    |

|                                      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Poliol de polímero B                 | 0    | 0    | 22.7 | 0    | 0    | 22.7 |
| Catalizadores de amina <sup>1</sup>  | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| Surfactante de silicona <sup>2</sup> | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| Octoato estannoso                    | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| Agua                                 | 3.9  | 3.9  | 3.9  | 2.2  | 2.2. | 2.2  |
| TDI (índice)                         | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  | 110  |

\* **No es un ejemplo de la invención.** <sup>1</sup>Una mezcla de éter de bis(dimetilaminoetilmetilo) y trietilendiamina. <sup>2</sup>Niax L580, de Momentive Performance Materials.

Tabla 2

| Propiedad                         | Resultado |       |      |       |      |      |
|-----------------------------------|-----------|-------|------|-------|------|------|
|                                   | Ej. 1     | F-A*  | F-B* | Ej. 2 | F-C* | F-D* |
| Densidad, kg/m <sup>3</sup>       | 27.5      | 27.25 | 26.9 | 41.7  | 41.6 | 41.5 |
| CFD (40 %), kPa                   | 5.2       | 5.2   | 5.8  | 5.5   | 5.5  | 5.8  |
| Factor de reducción de CFD        | 2.6       | 2.5   | 2.5  | 2.5   | 2.5  | 2.5  |
| Histéresis de CFD, %              | 57.8      | 56.8  | 56.7 | 73.7  | 73.8 | 73.5 |
| Resistencia a la tracción, kPa    | 133       | 129   | 131  | 147   | 135  | 141  |
| Alargamiento, %                   | 147       | 148   | 130  | 151   | 147  | 136  |
| Resistencia al desgarro, n/m      | 385       | 425   | 357  | 371   | 378  | 486  |
| Resiliencia, %                    | 35.8      | 31.3  | 30.3 | 42.0  | 41.3 | 41.0 |
| 75 % de ajuste de compresión, %   | 12        | 19    | 11   | 5     | 6    | 5    |
| 90 % de ajuste de compresión, %   | 23        | 18    | 17   | 11    | 12   | 11   |
| Ajuste de compresión en húmedo, % | 14        | 16    | 10   | 4     | 4    | 4    |

\* **No es un ejemplo de la invención.**

Como muestran los datos anteriores, el macrómero fabricado usando VBGE produce una espuma de poliuretano que tiene propiedades que no son significativamente diferentes de las producidas usando un macrómero con terminación de TMI.