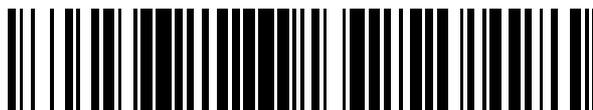


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 714**

51 Int. Cl.:
C08G 18/63 (2006.01)
C08G 65/10 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **98955580 .0**
96 Fecha de presentación: **16.11.1998**
97 Número de publicación de la solicitud: **2139938**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.01.2010**

54 Título: **Poliolos poliméricos y sistemas estabilizadores**

30 Prioridad:
16.12.1997 US 991561

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.03.2012

73 Titular/es:
BAYER ANTWERPEN N.V.
HAVEN 507, SCHELDELAAN 420
2040 ANTWERPEN, BE

72 Inventor/es:
HOLESCHOVSKY, Ulrich B. y
SIMROTH, Donald W.

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 377 714 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

Poliolos poliméricos y sistemas estabilizadores.

Campo tecnológico

5 La presente invención se refiere a polioles poliméricos. Más concretamente, la presente invención se refiere a estabilizadores mejorados para su uso en la producción de polioles poliméricos mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en un polioléter de polioxialquileno.

Antecedentes de la invención

10 Los polioles poliméricos son productos comerciales de gran volumen que se usan principalmente en la producción de material esponjado en bloques de poliuretano de alta resiliencia y moldeado. Los polioles poliméricos consisten en una dispersión de polímeros de vinilo en una fase continua que, generalmente, comprende un poliol de polioxialquileno. En el pasado, los polioles poliméricos se han producido mediante numerosos procedimientos. Por ejemplo, se han sintetizado polímeros de vinilo por separado y se han sometido a una reducción del tamaño de partícula *in situ* en un poliol. Los denominados "polioles injertados redispersables" se han elaborado preparando primero polímeros de vinilo en forma de pequeñas partículas, seguidos de la dispersión de estas partículas en un poliol polimérico. Sin embargo, el
15 procedimiento más común de producción de polioles poliméricos ha sido, y sigue siendo hoy en día, la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en una fase continua de poliol. En la presente solicitud, la expresión "poliol polimérico" se refiere a polioles poliméricos producidos mediante dicha polimerización *in situ* de monómeros de vinilo.

20 Existen numerosos problemas vinculados a la producción y al uso de los polioles poliméricos. Los polioles poliméricos comercialmente aceptables deben tener una viscosidad razonablemente baja, es decir, inferior a 10.000 mPa.s y, preferentemente, de aproximadamente 5.000 mPa.s o inferior; han de ser dispersiones estables que no tiendan a sedimentarse a lo largo del tiempo; han de tener un intervalo de tamaño de partícula relativamente pequeño sin la presencia de grandes partículas; y han de tener un color blanco para posibilitar la producción de espumas de poliuretano de colores claros. Los primeros polioles poliméricos tenían un contenido de sólidos relativamente bajo. Aunque el bajo contenido de sólidos no es necesariamente un impedimento para generar un producto de espuma de poliuretano adecuado, la producción de polioles poliméricos bajos en sólidos resulta poco económica. Para su uso
25 real, los polioles poliméricos con mayor contenido de sólidos se pueden diluir con los polioles convencionales.

30 Cuando se comenzaron a preparar los polioles poliméricos, se creía que la reacción de "injertado" se producía entre una parte de los monómeros de vinilo y la cadena de poliol del poliéter. Aunque la reacción de injertado hipotéticamente podría tener lugar en los sitios insaturación alílica que están presentes en los polioles de polioxopropileno catalizados por bases, los grupos alilo son particularmente no reactivos en comparación con otros tipos de insaturación etilénica. Así pues, muchos investigadores creen que las reacciones de injertado, de producirse, lo hacen mediante la extracción de átomos de hidrógeno de los grupos alqueno de la cadena de poliéter en lugar de hacerlo mediante la reacción del grupo alilo insaturado. Independientemente del mecanismo mediante el cual tiene lugar la polimerización e independientemente de si se produce realmente el injertado, los primeros polioles poliméricos
35 tenían un contenido de sólidos relativamente bajo y, además, habitualmente tenían mucho color, que variaba de un color tostado, pasando por un color marrón a naranja rojizo. Además, los intentos por aumentar el contenido de sólidos a menudo conducían a polioles "lentos de granos" que tenían numerosas partículas de gran tamaño que no se podían filtrar fácilmente; generaban productos muy viscosos; o provocaban la gelificación del reactor con consecuencias bastantes desastrosas, que implicaban la necesidad de realizar limpiezas caras y que requerían mucho tiempo.

40 Posteriormente, se descubrió que a través de la adición intencionada de sitios de insaturación más reactivos en la molécula de poliéter, se podían obtener polioles poliméricos con un mayor contenido de sólidos, y un color y una viscosidad enormemente reducidos. Además, también se descubrió que basta con que sólo una fracción relativamente pequeña del número total de moléculas de poliol contenga sitios de insaturado. Aparentemente, la reacción de los monómeros de vinilo con los sitios más reactivos producía moléculas que actuaban como estabilizadores para la
45 dispersión, evitando la aglomeración de pequeñas partículas de polímero de vinilo en grandes partículas, y evitando también la coagulación y la gelificación del reactor. Los estabilizadores producidos mediante estas reacciones se denominan "estabilizadores estéricos", pues se cree que funcionan dificultando estéricamente la aglomeración y/o la coagulación de las partículas de polímero de vinilo en partículas de mayor tamaño.

50 La estabilización estérica puede ser por entropía y/o por entalpía. Es posible prever la asociación de una población de partículas de polímero de vinilo que tengan cadena de polioléter relativamente largas extendidas en el espacio de alrededor de las partículas. Los cambios de entalpía que se producen durante la asociación de las partículas son principalmente el resultado de las interacciones entre los electrones que diversas partes de las partículas tienen con la fase continua de poliol y con otras partículas poliméricas. Los cambios de entropía son el reflejo de la disminución de los grados de libertad que tienen las cadenas de poliol extendidas cuando las partículas se aglomeran. El efecto contra
55 la aglomeración alcanzado mediante la estabilización por entropía se debe a la disminución de la entropía de la parte de poliol de la molécula estabilizadora que se produce al aglomerarse las partículas. En otras palabras, el número de grados de libertad que la parte de poliol del estabilizador puede asumir en el espacio disminuye cuando dos partículas se aproximan. Por consiguiente, la entropía de la suspensión se maximiza en el estado no aglomerado.

Se han desarrollado varios tipos diferentes de estabilizadores de polioles poliméricos. Los primeros estabilizadores, a veces denominados “macromonómeros” o “macrómeros”, se preparaban mediante la reacción de un poliol de polioxialquileno con ácido maleico, tras lo que se procedía a la isomerización del enlace doble *cis* del maleato en el enlace doble *trans* más reactivo del fumarato. Los productos de esta reacción eran poliésteres que contenían un resto de medio éster de fumarato. El medio éster de poliol de polioxialquileno se podía usar como tal a modo de precursor de estabilizadores o también se podía hacer reaccionar con óxido de alquileno o esterificar con un glicol para eliminar la funcionalidad de ácido carboxílico restante y reemplazarla por una funcionalidad hidroxilo primaria o secundaria. Estos “macromonómeros” no son estabilizadores en sí, sino que forman estabilizadores durante la polimerización de los vinilos. Así pues, lo adecuado sería llamarlos “precursores de estabilizadores”. Dichos precursores de estabilizadores se han usado ampliamente y se siguen usando en la actualidad. Sin embargo, dichos estabilizadores son relativamente caros de preparar, debido a la duración relativamente larga del procedimiento que, a menudo, lleva aproximadamente ocho o más horas.

En lugar de emplear anhídrido maleico para inducir la insaturación del fumarato en un precursor de estabilizadores, para preparar precursores de estabilizadores se pueden usar moléculas que contengan un grupo isocianato reactivo con hidroxilos junto con un sitio de insaturación etilénica reactiva. Un ejemplo es el uso de isocianatoetilmetacrilato y compuestos similares que se pueden preparar mediante la reacción de un acrilato de funcionalidad hidroxilo, tal como 2-hidroxietilacrilato, con un exceso de diisocianato. Los precursores de estabilizadores tales como éstos, que tienen una insaturación acrílica muy reactiva, también se han usado ampliamente para la producción de polioles poliméricos. Desafortunadamente, los compuestos tales como el isocianatoetilmetacrilato habitualmente presentan problemas de estabilidad ante el almacenamiento y, a menudo, deben prepararse justo antes de su uso, reduciendo así la flexibilidad de dichos procedimientos a escala industrial. Otro ejemplo más reciente de reactivo funcionalizador que se puede usar para inducir la insaturación es el “TMI”, 1-(*t*-butil-isocianato)-3-isopropenilbenceno.

Un enfoque alternativo al uso de “precursores de estabilizadores” o “macrómeros” es el uso de los denominados “estabilizadores preformados”. Al igual que ocurre con los precursores de estabilizadores, la fabricación de estabilizadores preformados comienza mediante la adición de insaturación reactiva inducida a una molécula de poliol de polioxialquileno. Sin embargo, en lugar de usar este precursor de estabilizadores directamente en la preparación de los polioles poliméricos mediante la polimerización *in situ* de monómeros de vinilo, primero se realiza una polimerización limitada de los monómeros de vinilo en presencia del precursor de estabilizadores. En un enfoque en el que se usan estabilizadores preformados, la polimerización de los vinilos muy limitada en presencia del precursor de estabilizadores da como resultado un polímero de polioxialquileno/polivinilo de bajo peso molecular que sigue siendo soluble en el poliol. Este procedimiento se ilustra en la solicitud internacional publicada WO 87/03886, pero se desconoce que haya conducido a la fabricación de productos comerciales. Se cree que las viscosidades de los polioles de polímero de vinilo producidas mediante el uso de estabilizadores preformados solubles son demasiado elevadas para su aceptación a nivel comercial.

En un segundo procedimiento de estabilizador preformado, se continúa la polimerización de los vinilos inicial hasta que se obtiene una dispersión de las partículas de polímero de vinilo con un contenido de sólidos relativamente bajo, es decir, del 3-15 por ciento en peso. Esta polimerización de los vinilos se puede realizar con una cantidad relativamente alta de iniciador de la polimerización de radicales libres y un agente de transferencia de cadenas, que potencian la formación de grandes números de partículas de vinilo relativamente pequeñas. Por ejemplo, el tamaño de partícula medio puede ser habitualmente de un micrómetro o menor. Estos estabilizadores preformados son translúcidos u opacos, lo que indica que se ha obtenido una dispersión en lugar de una solución de estabilizador preformado. Estos estabilizadores preformados también pueden contener alguna proporción de especies solubles.

Con independencia del procedimiento mediante el cual se produzca el estabilizador preformado, los polioles poliméricos se preparan mediante una polimerización posterior con monómeros de vinilo que pueden ser iguales o diferentes a los usados inicialmente, en general, en presencia de un “vehículo de poliol” o una “base de poliol”. El vehículo de poliol, generalmente, no contiene ninguna insaturación inducida y comprende la fase continua. Como ocurre con el procedimiento del precursor de estabilizadores, la molécula inicial que contiene insaturación inducida se puede preparar con insaturación de tipo fumarato o mediante la reacción con compuestos insaturados que contengan grupos isocianato, tales como isocianatoetilmetacrilato. También se pueden usar otros compuestos insaturados reactivos, tales como TMI. Sin embargo, el procedimiento de elaboración de estabilizadores preformados tiene ciertas ventajas frente al procedimiento de elaboración de precursores de estabilizadores, en tanto en cuanto que, una vez preparado, el estabilizador preformado es estable y se puede almacenar durante periodos de tiempo prolongados antes de su uso en la preparación del poliol polimérico final. Independientemente del procedimiento mediante el que se produzcan los polioles poliméricos, estos polioles poliméricos pueden obtener contenidos de sólidos tan altos como del 60 % o mayores, a la vez que se alcanza una viscosidad relativamente baja y que son blancos o de color blanco ligeramente roto. Los productos también alcanzan una capacidad de filtración aceptable, lo que indica una carencia de partículas de gran tamaño.

Tanto los precursores de estabilizadores como los estabilizadores preformados son materiales iniciales para la preparación de polioles poliméricos que resultan relativamente costosos. Cuando se usa anhídrido maleico para preparar un precursor de estabilizadores o un estabilizador preformado, una gran parte del coste del estabilizador está relacionado con el prolongado tiempo de procesamiento. En el caso de la insaturación inducida derivada del isocianatoetilmetacrilato, el coste se debe más a la costosa naturaleza del monómero de isocianatoetilmetacrilato en

lugar de al tiempo de procesamiento. Sin embargo, en cualquier caso, es obvio que es muy deseable minimizar la cantidad de estabilizador estérico necesaria para preparar el polioliol polimérico final.

Se ha descubierto, según lo explicado por las patentes estadounidenses n.º 4.954.561 y 5.494.957, que es posible aumentar notablemente el grado de estabilización estérica si la parte de polioliéter de la molécula estabilizadora se aumenta de tamaño mediante el acoplamiento de polioles de peso molecular relativamente alto con productos acoplados de peso molecular incluso mayor. En la patente estadounidense n.º 4.954.561, el acoplamiento se realiza acoplando polioles mediante el uso de ácido oxálico, formando un diéster de oxalato, mientras que en la patente estadounidense n.º 5.494.957, el acoplamiento de los precursores de estabilizadores se obtiene mediante la reacción con un diisocianato. Mediante dicho acoplamiento, se mejora la eficacia del estabilizador, permitiendo el uso de partes más pequeñas de estabilizador. Sin embargo, este aumento de la eficacia se ve contrarrestado, al menos en parte, por el aumento del coste de las materias primas y del tiempo de procesamiento, debido a la reacción de acoplamiento que se realiza por separado.

Sería deseable proporcionar precursores de estabilizadores y estabilizadores preformados que se pudieran usar en menores proporciones en la producción de polioles poliméricos y/o que permitieran la producción de polioles poliméricos con mejores propiedades, tales como capacidad de filtración, tamaño de partícula, menor viscosidad y similares. Tales estabilizadores se han de poder preparar de manera económica sin un tiempo de procesamiento prolongado y, en particular, han de proporcionar una estabilización eficiente sin la necesidad de acoplamiento.

Resumen de la invención

Se ha descubierto ahora que, sorprendentemente, es posible preparar estabilizadores de polioles poliméricos muy eficientes y económicos mediante el uso de polioles de polioxialquileno modificados para que contengan insaturación etilénica inducida, teniendo los polioles de polioxialquileno anteriores a dicha modificación niveles de insaturación intrínseca de menos de aproximadamente 0,02 meq/g, un peso molecular PM_n correspondiente a $PM_n > 3.000 \text{ Da} \times F^{0,39}$, preferentemente, $> 3.500 \text{ Da} \times F^{0,39}$, y una funcionalidad nominal de 1 o mayor. Tanto los precursores de estabilizadores como los estabilizadores preformados preparados a partir de estos polioles de polioxialquileno de baja insaturación intrínseca presentan rendimientos superiores a los de otros productos similares preparados a partir de polioles que tienen niveles convencionales de insaturación, y se ha descubierto que son superiores a los estabilizadores preparados a partir de polioles acoplados de un peso molecular mucho mayor.

Descripción de las realizaciones preferidas

Los estabilizadores de la presente invención se obtienen mediante la adición de insaturación inducida a un polioliéter de polioxialquileno de un alto peso equivalente, preferentemente, multifuncional que tiene una insaturación intrínseca muy baja. El precursor de estabilizadores resultante se puede usar, por ejemplo, como precursor de estabilizadores "macrómeros" o "macromonómeros", o se puede usar en una preparación posterior de estabilizadores preformados.

La expresión "baja insaturación intrínseca" pretende significar la "insaturación" que ocurre inevitablemente durante la síntesis de polioles de polioxialquileno en polioles que contienen considerables restos derivados de óxido de propileno u otros restos derivados de óxido de alquileno que pueden producir especies de alcohol o polioliol insaturadas mediante una redistribución. Por ejemplo, durante la oxipropilación catalizada por bases convencional de las especies que contienen hidrógeno activo, tales como propilenglicol, se produce una considerable redistribución del óxido de propileno en alcohol alílico. La especie de alcohol alílico es oxialquilada junto con el "iniciador" de propilenglicol deseado. Como el alcohol alílico se sigue generando mientras dure la reacción, en el producto, estará presente un amplio intervalo de pesos moleculares de los monoles que contienen insaturación alílica oxialquilados, junto con el polioxipropilenglicol deseado. En un producto de diol de peso equivalente a 2.000 Da, la cantidad de monol puede alcanzar el 40 por ciento molar. Como consecuencia de ello, la funcionalidad global descendiendo de la funcionalidad "nominal" o la "teórica" de 2,0 al intervalo de 1,6 a 1,7. Un peso molecular (según lo determinado a partir del número de hidroxilos) de aprox. 4.400 Da (peso equivalente a 2.200 Da) es por tanto el máximo que se puede obtener en la práctica para los dioles de polioxipropileno. La insaturación del polioliéter se puede medir mediante valoración según la norma ASTM D 2849-69 de "PRUEBA DE MATERIAS PRIMAS DE LAS ESPUMAS DE URETANO", y se expresa en forma de miliequivalentes de insaturación por gramo de polioliol o "meq/g".

Se han desarrollado sistemas catalizadores que producen niveles más bajos de insaturación que los obtenidos en la oxipropilación catalizada por bases. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 4.687.851 revela el uso de naftenato de calcio y alquilaminas como cocatalizadores capaces de producir polioles de 2.000 Da de peso equivalente con niveles de insaturación de aprox. de 0,020 meq/g, en comparación con los niveles "convencionales" de 0,05 a 0,11 meq/g para los polioles catalizados por bases. Los catalizadores complejos de cianuro de metal doble, tales como los revelados en la patente estadounidense n.º 5.158.922 tienen una insaturación menor al intervalo de 0,015-0,018 meq/g. Más recientemente, los investigadores de la Compañía ARCO Chemical han creado catalizadores complejos de cianuro de metal doble ("catalizadores CMD") que son capaces de producir polioles con insaturación ultra-baja, es decir, niveles de insaturación menores de 0,010 meq/g y, comúnmente, en el intervalo de 0,002 a 0,007 meq/g. Los ejemplos de dichos catalizadores y procedimientos para preparar polioles de polioxialquileno a partir de los mismos se revelan en las patentes estadounidenses n.º 5.470.813 y 5.482.908, y hay productos comerciales disponibles en la Compañía ARCO Chemical con el nombre comercial polioles ACCLAIM.

Es la insaturación que se obtiene inevitablemente durante la polioxiopropilación producida por la redistribución de las moléculas de reactivo o de producto para que contengan sitios insaturados la que se denomina insaturación “intrínseca”, como se usa ese término en la presente memoria. En la presente invención, la insaturación intrínseca del poliéter de polioxialquileno usado para preparar los precursores de estabilizadores debe ser inferior a aproximadamente 0,020 meq/g, preferentemente, de aproximadamente 0,015 meq/g o inferior, y en particular, menor de 0,010 meq/g. Dichos polioles son polioles de “baja insaturación intrínseca”, como se usa esa expresión en la presente memoria.

Al contrario de la insaturación intrínseca, la insaturación “inducida” es una insaturación introducida intencionadamente en el poliéter de polioxialquileno que se va a usar como precursor de estabilizadores. Esta insaturación se introduce mediante la reacción con otra especie reactiva con el polioliol insaturada (por ejemplo, un ácido carboxílico insaturado o derivado del mismo), en la que la insaturación añadida o “inducida” mediante este procedimiento es distinta de la insaturación alílica y, preferentemente, es una insaturación reactiva característica de la insaturación del maleato, fumarato, propenilo, isopropenilo, éter de vinilo o acrílica.

El polioliol de polioxialquileno que tiene una baja insaturación intrínseca, en general, tendrá una funcionalidad nominal de 1 o mayor, preferentemente, de 2 a 8 y, más preferentemente, de 2 a 6. Así pues, los monoles de polioxialquileno están englobados por el término “polioliol”, como se usa en la presente memoria, con respecto a los precursores de estabilizadores y estabilizadores preformados. Dichos polioles se preparan mediante la polioxialquilación de moléculas iniciadoras que tienen la misma funcionalidad. Iniciadores comunes incluyen, por ejemplo, iniciadores monofuncionales, tales como *n*-butanol, *n*-octanol y monoalquiléteres de etilenglicol; iniciadores difuncionales, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol y dipropilenglicol; iniciadores trihídricos, tales como glicerina y trimetilolpropano; iniciadores tetrafuncionales, tales como pentaeritritol; iniciadores hexafuncionales, tales como sorbitol; e iniciadores octafuncionales, tales como sacarosa. Los expertos en la técnica conocen también otros iniciadores adecuados. Las expresiones funcionalidad “nominal” o “teórica” a este respecto es la funcionalidad que debería tener el producto de polioliéter de polioxialquileno en ausencia de generación de monoles, es decir, la misma funcionalidad que el iniciador o la mezcla de iniciadores.

Los polioles de baja insaturación intrínseca tienen en general funcionalidad hidroxilo y/o amina. Se prefiere la funcionalidad hidroxilo. Es posible introducir la funcionalidad amina mediante aminación según lo revelado en la patente estadounidense n.º 4,954.561, incorporada en la presente memoria por referencia. Los polioles de baja insaturación intrínseca tienen pesos moleculares de aproximadamente 3.000 Da o superiores, preferentemente, de 4.000 Da o superiores. Sin embargo, como se describirá más adelante, el peso equivalente varía inversamente a la funcionalidad del polioliol. Los pesos equivalentes y los pesos moleculares de la presente memoria son pesos equivalentes medios en número y pesos moleculares expresados en Daltons (Da) a no ser que se indique lo contrario. El término “polioliol”, como se usa en la presente memoria, incluye poliéteres hidroxilo-funcionales y amino-funcionales, así como poliéteres que contienen funcionalidades tanto hidroxilo como amina.

La insaturación inducida se puede introducir mediante esterificación (o amidación o imidación, en el caso de los polioles amino-funcionales) con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo. Los derivados de ácido carboxílico insaturados incluyen aquéllos que son reactivos con la funcionalidad reactiva con los polioles, particularmente, los anhídridos y los cloruros de ácido. Los derivados de ácido carboxílico adecuados incluyen compuestos tales como anhídrido maleico, cloruro de fumarilo, cloruro de etilfumarilo, cloruro de acrililo, cloruro de metacrililo y similares. Se prefiere el anhídrido maleico. Cuando se usa un anhídrido dicarboxílico, tal como anhídrido maleico, es posible convertir la funcionalidad de ácido restante de la mitad éster producida inicialmente en funcionalidad hidroxilo mediante otra reacción con un alquilenglicol o, preferentemente, mediante oxialquilación con uno o más óxidos de alquilenilo. Las condiciones de reacción adecuadas son ampliamente conocidas por el experto en la técnica, según lo indicado por las revelaciones de la patente estadounidense n.º 4.954.561, la nueva versión de la patente 33.291 y la patente estadounidense n.º 5.196.476, que se incorporan en la presente memoria por referencia.

También es posible añadir la insaturación inducida mediante la reacción del polioliol de baja insaturación intrínseca con una molécula que contenga tanto funcionalidad isocianato como un grupo insaturado reactivo. Ejemplos no restrictivos de estos compuestos incluyen isocianatoetilmetacrilato según lo revelado en la patente estadounidense n.º 4.390.645, y TMI, según lo descrito en las patentes estadounidenses n.º 5.494.957; 4.954.561; 4.954.560 y 5.093.412, estando las cinco patentes incorporadas en la presente memoria por referencia. También se puede añadir insaturación inducida mediante la formación de un aducto de un compuesto insaturado reactivo con isocianato, tal como 2-hidroxietilacrilato con un di- o poliisocianato, y la reacción del aducto con un polioliol de baja insaturación intrínseca. En el último caso, se puede producir un exceso de diisocianato en algunas moléculas de precursores de estabilizadores acoplados. Los estabilizadores acoplados preparados a partir de polioles de baja insaturación intrínseca pertenecen al ámbito de la invención. Sin embargo, se prefiere que los polioles no estén acoplados o que el acoplamiento sea de poca importancia.

Preferentemente, se usa anhídrido maleico o TMI para conferir la insaturación inducida. Lo más preferente es el uso de TMI. También se pueden usar otras moléculas reactivas que contengan insaturación que sean reactivas con los grupos hidroxilo o grupos amino, según el caso. El precursor de estabilizadores se puede preparar *ex situ* o, en el caso de los polioles de baja insaturación intrínseca amino-terminales, se pueden preparar *in situ*, por ejemplo, en un vehículo de polioliol o diluyente. El precursor de estabilizadores puede contener, como media, de 0,01 a

aproximadamente 2 moles de insaturación inducida por cada mol de precursor de estabilizadores, preferentemente, de 0,05 moles a 1,2 moles y, lo más preferible, de aproximadamente 0,2 moles a 1 mol.

5 Los precursores de estabilizadores así obtenidos se pueden usar directamente en la producción de polioles poliméricos, bien como se han preparado o tras su dilución con otro poliol. En el último caso, el diluyente del poliol no necesita ser del tipo de baja insaturación. A tal efecto, se pueden usar, por ejemplo, polioles catalizados con bases convencionales. En las patentes estadounidenses n.º 5.093.412; 5.494.597; 4.390.645 y la nueva versión 33.291, se pueden encontrar procedimientos de preparación de polioles poliméricos a partir de precursores de estabilizadores, que han sido descritos previamente.

10 Sin embargo, preferentemente, los precursores de estabilizadores se emplean para producir estabilizadores preformados. En la preparación de estabilizadores preformados, los monómeros de vinilo se polimerizan *in situ* en el precursor de estabilizadores, opcionalmente, en presencia de un poliol adicional y/o un diluyente de bajo peso molecular, tal como isopropanol, para formar una dispersión fina de partículas de polímeros de vinilo a un contenido de sólidos relativamente bajo. El contenido de sólidos puede variar de aproximadamente el 3 por ciento en peso o inferior, a aproximadamente el 20 por ciento en peso o superior. Se prefiere el contenido de sólidos en el intervalo del 15 aproximadamente 3 por ciento en peso al 10 por ciento en peso. También se pueden preparar estabilizadores preformados solubles, tales como los revelados en el documento WO/87/03886, pero no son los preferidos. En dichos casos, el "contenido de sólidos" al que se hace referencia anteriormente será el porcentaje en peso del polímero de vinilo. Los procedimientos de preparación de los estabilizadores preformados se ilustran en las patentes estadounidenses n.º 5.196.476 y 5.494.957.

20 Debido a la diferente naturaleza de los precursores de estabilizadores y de los estabilizadores preformados de la presente invención en comparación con los estabilizadores convencionales preparados a partir de polioles que contienen una insaturación intrínseca superior, los polioles poliméricos preparados a partir de los estabilizadores de la presente invención también serán diferentes de los polioles de la técnica anterior. Además, los productos de poliuretano, particularmente, las espumas de poliuretano y los elastómeros microcelulares también serán diferentes.

25 Los polioles poliméricos se pueden preparar a partir de los estabilizadores de la presente invención mediante procedimientos revelados en las patentes anteriormente identificadas y otros procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. En general, la polimerización de los vinilos se realiza en presencia del estabilizador, generalmente, también en presencia de un vehículo de poliol que formará la mayor parte de la fase líquida. La polimerización se inicia, en general, mediante iniciadores de radicales libres de polimerización de vinilos 30 convencionales, tales como los compuestos azo ampliamente conocidos, peróxidos, peroxiésteres, peroxicetonas y similares.

Los monómeros de vinilo adecuados para su uso en la preparación de los polioles poliméricos y estabilizadores preformados de la presente invención incluyen todos aquéllos generalmente aceptados como adecuados para la preparación de polioles poliméricos, incluyendo sin limitación, los diversos compuestos de acrilato, tales como ácido 35 acrílico, ácido metacrílico, metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato y similares; acrilamidas, tales como acrilamida y metacrilamida; compuestos de vinilo, tales como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; acrilonitrilo; estireno, estirenos bromados, tales como dibromoestireno, tribromoestireno y mezclas de estos: α -metilestireno; p -metilestireno y similares. Se prefieren acrilonitrilo y estireno, opcionalmente, con cantidades de poca importancia de monómeros halogenados, tales como cloruro de vinilideno o dibromoestireno.

40 La polimerización de los vinilos se puede realizar mediante procedimientos en lotes, semi-lotes o continuos. Los monómeros se pueden añadir a un flujo mixto o disolverse en un estabilizador y/o un vehículo de poliol adicional. Los catalizadores de radicales libres se pueden añadir como un flujo separado o disolverse en otro vehículo de poliol. Se prefieren los agentes de transferencia de cadenas para su adición junto con otros reactivos. Los agentes de transferencia de cadenas adecuados son aquéllos usados convencionalmente, es decir, isopropanol, benceno, 45 tolueno, tioles, tales como *n*-dodecanotiol, halógenos e hidrocarburos halogenados, particularmente, hidrocarburos yodados y bromados.

En la preparación de polioles poliméricos, la polimerización de los vinilos tiene lugar hasta alcanzar el contenido de sólidos de vinilo deseado, en general del 30 por ciento en peso a aproximadamente el 60 por ciento en peso o superior, más preferentemente, del 40 por ciento en peso al 60 por ciento en peso. La viscosidad del producto aumenta 50 generalmente al aumentar el contenido de sólidos y es, preferentemente, menor de 10.000 mPa.s, más preferentemente, menor de 5.000 mPa.s. Se ha descubierto que el uso de los estabilizadores de la presente invención permite producir polioles poliméricos de menor viscosidad que incluso los estabilizadores acoplados preparados a partir de poliol convencionales de mucho mayor peso molecular.

55 Los precursores de estabilizadores y los estabilizadores preformados de la presente invención son sorprendentemente efectivos en la producción de polioles poliméricos que tienen una excelente capacidad de filtración, una baja viscosidad y un pequeño tamaño de partícula. El excelente efecto estabilizador de los precursores de estabilizadores de la presente invención no se debe a los altos pesos equivalentes que son posibles gracias al uso de catalizadores de la oxialquilación productores de una insaturación ultra baja, muy eficientes, tales como los catalizadores complejos de cianuro de metal doble, pues se ha descubierto que los estabilizadores preparados a partir de polioles de baja

insaturación intrínseca con pesos equivalentes en el intervalo de 2.000 Da son muy eficientes y han producido polioles poliméricos con excelentes características físicas. Es posible producir trioles y hexoles de peso equivalente de 2.000 Da o inferior, pero con niveles convencionales de insaturación, usando catalizadores básicos convencionales. Sin embargo, los estabilizadores preparados a partir de estos polioles no pueden alcanzar el rendimiento de los estabilizadores de la presente invención en la preparación de polioles poliméricos.

El peso molecular de los precursores de estabilizadores de la presente invención varía inversamente a la funcionalidad del poliol de baja insaturación intrínseca usado para preparar el precursor de estabilizadores. Para preparar estabilizadores eficientes, el poliol usado en la preparación del precursor de estabilizadores ha de tener un peso molecular mínimo. Este peso molecular, PM_n , ha de cumplir la siguiente fórmula:

$$PM_n > 3.000 \times F^{0,39}$$

en la que F es la funcionalidad media del poliol de baja insaturación intrínseca. Así pues, por ejemplo, un precursor de estabilizadores formado a partir de un monol de polioxiopropileno de baja insaturación intrínseca requiere que el monol tenga un peso molecular mínimo de aproximadamente 3.000 Da, mientras que un precursor de estabilizadores formado a partir de un hexol de baja insaturación intrínseca requiere un peso molecular mínimo de aproximadamente 6.000 Da. Si diferentes procedimientos de determinación de pesos moleculares medios en número da como resultado valores del PM_n ligeramente diferentes, el procedimiento que dé el mayor valor representa el peso molecular a efectos de evaluar si dicho poliol cumple con la restricción del mínimo peso molecular de poliol de baja insaturación intrínseca. Por ejemplo, si el peso molecular numérico medio se determina a partir del número de hidroxilos, suponiendo que el monol o el poliol tiene una funcionalidad igual a la funcionalidad "nominal" o "teórica" (es decir, la funcionalidad del iniciador) de 8.040 Da y el peso molecular numérico medio determinado mediante cromatografía de permeación sobre gel u otra técnica analítica es de 8.250 Da, éste último se considerará el PM_n para el monol o el poliol de baja insaturación intrínseca.

Cuando se usan mezclas de dos o más polioles de baja insaturación intrínseca, la funcionalidad F será la funcionalidad media molar. Así pues, si la mezcla de polioles contiene un 30 por ciento molar de diol de baja insaturación intrínseca y un 70 por ciento molar de triol de baja insaturación intrínseca, la funcionalidad media será $(0,30)(2) + (0,70)(3)$ ó 2,7. El peso molecular numérico medio necesario para preparar un estabilizador eficiente será entonces de aproximadamente 4.300 Da.

Una vez descrita la presente invención de manera general, para facilitar su comprensión, en la presente memoria se ofrecen ciertos ejemplos específicos únicamente a efectos ilustrativos y no restrictivos, a no ser que se especifique lo contrario.

Procedimiento general para preparar precursores de estabilizadores

Los precursores de estabilizadores se preparan generalmente solos sin la presencia de disolventes y/o diluyentes. Los procedimientos de preparación de precursores de estabilizadores que contienen insaturación inducida de tipo maleato y fumarato a partir de polioles de niveles convencionales de insaturación son ampliamente conocidos. Estos procedimientos también son aplicables a la preparación de precursores de estabilizadores mediante el empleo de polioles de baja insaturación intrínseca. Cuando se emplean reactivos de funcionalidad isocianato, tales como isocianatoetilmacrilato o TMI, o el uso de un diisocianato para acoplar un poliol de baja insaturación intrínseca con una molécula insaturada, tal como 2-hidroxietilmacrilato, es posible realizar la reacción entre el compuesto de funcionalidad isocianato y el poliol de baja insaturación intrínseca mediante procedimientos de reacciones que generan enlaces de tipo uretano convencionales, por ejemplo, mediante la realización de la reacción a temperatura moderadamente elevada, es decir, de 50 °C a 90 °C sin limitación, opcionalmente, en presencia de una cantidad de poca importancia de un catalizador promotor de uretano. La reacción se realiza ventajosamente bajo una cobertura de gas de nitrógeno u otro gas inerte hasta que el isocianato haya reaccionado por completo.

Procedimiento general para preparar estabilizadores preformados

Los estabilizadores preformados se pueden preparar convenientemente en un sistema reactor bifásico mediante la copolimerización de monómeros insaturados, tales como estireno y acrilonitrilo *in situ* en una mezcla que contiene un precursor de estabilizadores y un diluyente. El reactor bifásico consiste en una primera fase, un reactor mixto trasero con un volumen de 450 ml, agitado con una turbina montada en la parte superior. Los flujos de alimentación se introducen en la parte inferior del reactor, levantando la parte superior. El reactor funciona normalmente lleno de líquido y se controla la temperatura mediante cintas de calentamiento y refrigeración por aire forzado. La salida de la primera fase va a parar a un reactor de segunda fase sin agitar que tiene un volumen de aproximadamente 480 ml y una relación entre altura y diámetro de aproximadamente 5. La presión del flujo de alimentación de la segunda fase se regula mediante un regulador de presión trasero, y se mantiene en el valor deseado mediante un segundo regulador de presión trasero en la línea de salida de la segunda fase. Se cargan monómeros de vinilo, p.ej., estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno, etc., en la proporción deseada desde una mezcla previamente preparada contenida en un tanque de alimentación. Se usa un segundo tanque de alimentación para suministrar el precursor de estabilizadores, cualquier poliol adicional, catalizador de la polimerización de radicales libres, diluyente y agente de transferencia de cadenas,

cuando se usa. Los dos flujos de alimentación se unen en un solo flujo y se cargan hasta una entrada de la primera fase a través de un mezclador estático alineado.

5 Se llena el reactor de la primera fase con una mezcla de alimentación de poliol hasta una presión de 310,27-448,17 kPa. Se comienza con la agitación y se aplica calor. Cuando la temperatura alcanza los 100 °C, se comienza a hacer fluir el poliol. Cuando la temperatura interna alcanza los 115 °C y el poliol lleva fluyendo diez minutos, se comienzan a hacer fluir los monómeros y se asciende a intervalos de 10-12 minutos hasta alcanzarse el caudal deseado. El caudal de monómeros inicial está preferentemente entre el aproximadamente 55 % al 70 % del caudal final.

10 Se separa la primera fase durante aproximadamente 6 tiempos de residencia desviando el flujo de salida para desecharlo. Luego se cambia el flujo de salida hacia la segunda fase vacía y fría. Cuando se ha llenado un 70-80 % de la segunda fase y se empieza a acumular presión, se aplica calor. Se desecha el producto inicial. El producto deseado generalmente se recoge durante al menos aproximadamente 13 horas. El diluyente en general no se separa del producto estabilizador preformado.

Procedimiento general de preparación de polioles poliméricos

15 Para la preparación de polioles poliméricos, se puede usar el mismo reactor descrito por su utilidad en la preparación de estabilizadores preformados, realizando, en general, cada serie durante seis tiempos de residencia (sin residuos) o un mínimo de aproximadamente 2 horas. En la producción de polioles poliméricos, la cantidad de precursor de estabilizadores y/o de estabilizador preformado se selecciona para obtener el contenido de sólidos, la viscosidad de los polioles poliméricos, el tamaño medio de partícula y la capacidad de filtración deseados como en la preparación convencional de polioles poliméricos. Sin embargo, se ha descubierto que, en el procedimiento de la presente invención, la cantidad de estabilizador usada puede ser menor que la cantidad usada en los procedimientos convencionales, manteniendo a la vez o mejorando significativamente la viscosidad, el tamaño de partícula y la capacidad de filtración de los polioles poliméricos. Que dicho menor uso de estabilizador produzca polioles poliméricos de características similares y, en muchos casos, mejoradas, es particularmente sorprendente en vistas del hecho de que los precursores de estabilizadores pueden ser de un peso molecular mucho menor.

20 En la producción de polioles poliméricos, se suministra una cantidad considerable de vehículo de poliol en el reactor junto con el precursor de estabilizadores o el estabilizador preformado, y se aumenta la proporción de los monómeros con respecto a los polioles frente a la usada para preparar estabilizadores preformados. Además, la cantidad de diluyente, es decir, de isopropanol, es considerablemente menor. En general, cuando se emplean estabilizadores preformados en la producción de polioles poliméricos, se suministra isopropanol u otro diluyente o terminador de cadenas desde el componente de estabilizador preformado. El vehículo de poliol consta generalmente del 80 por ciento en peso al 95 por ciento en peso del total del poliol cargado sin restricciones. La polimerización de los vinilos se puede realizar en una o más etapas para obtener el contenido de sólidos deseado.

30 Los productos de polioles poliméricos crudos son separados al vacío a aprox. 130 °C y 0,4-0,6 kPa, tras lo que son purgados con nitrógeno para eliminar los monómeros no reactivos y los componentes de bajo punto de ebullición. Se pueden usar otros procedimientos tanto para la producción de estabilizadores preformados como para la de polioles poliméricos. Por ejemplo, pero no a modo de limitación, se pueden usar procedimientos en lotes o en semi-lotes.

35 La capacidad de filtración se determina diluyendo una parte en peso de muestra (p.ej., 200 gramos) de poliol polimérico con dos partes en peso de isopropanol anhidro (p.ej., 400 gramos) para eliminar cualquier limitación impuesta por la viscosidad, y usando una cantidad fija de material en relación con una sección transversal fija de la criba (p.ej., 2,5-0,32 cm de diámetro), de modo que toda la solución de poliol polimérico e isopropanol pasa por gravedad a través de la malla 150 o la malla 700 de la criba. La criba de malla 150 tiene una malla cuadrada con una abertura media de malla 105 micrómetros y es una criba de malla cuadrada "Standard Tyler" 150. La criba de malla 700 está hecha de un ligamento cruzado de Dutch. La criba real usada tenía una abertura nominal de 30 micrómetros. La cantidad de muestra que pasa a través de la criba se presenta en porcentaje, un valor del 100 por cien indica que más del 99 por ciento pasa a través de la criba.

Ejemplos 1-5: Preparación del precursor de estabilizadores

Ejemplo 1

50 Se prepara un precursor de estabilizadores haciendo reaccionar un polioxipropilendiol de 8.000 Da con TMI. El componente de polioxipropilendiol consiste en aproximadamente el 80 por ciento en peso de un polioxipropilendiol catalizado por un complejo de cianuro de metal doble que tiene un número de hidroxilos de 14,28, una insaturación intrínseca de 0,0049 meq/g y una viscosidad de $32 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, y aproximadamente el 20 por ciento en peso de un polioxipropilendiol catalizado por DMC similar que tiene un número de hidroxilos de 14,25, una insaturación intrínseca de 0,0048 meq/g y una viscosidad de $30 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$. Se cree que ambos dioles tienen polidispersidades de aproximadamente 1,09 (PM_p/PM_n). A 100 partes del componente de polioxipropilenglicol, se añaden 2,7 partes de TMI y 500 ppm de catalizador promotor de uretano, COSCAT 83, y se calienta la mezcla hasta 90 °C y se agita a esta temperatura durante aproximadamente 2 horas, tras lo que se añaden 60 ppm de *t*-butilcatecol. La viscosidad del precursor de estabilizadores es de aprox. $41 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Ejemplo 2

Se prepara un precursor de estabilizadores según el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se hace reaccionar un polioxipropilendiol de peso molecular numérico medio de 11.000 Da (calculado a partir del número de hidroxilos) que tiene un número de hidroxilos de 10,49, una insaturación de 0,0043 meq/g y una viscosidad de 85×10^{-2} cm²/s con TMI a una proporción molar de 1:1. La viscosidad del precursor de estabilizadores es de 0,010 cm²/s.

Ejemplo 3

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, empleando un hexol de peso molecular de 12.000 Da preparado haciendo reaccionar un polioxipropilhexol iniciado con sorbitol que tiene un número de hidroxilos de 28,3, una insaturación intrínseca de 0,0046 meq/g y una viscosidad de 18×10^{-2} cm²/s con 0,457 moles de TMI por mol de polioliol. El precursor de estabilizadores resultante tiene una viscosidad de 22×10^{-2} cm²/s.

Ejemplo 4

Se prepara un precursor de estabilizadores siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1. El polioliol de baja insaturación intrínseca es un polioxipropileno/polioxietilentiol iniciado con glicerina que contiene el 20 por ciento en peso de restos de oxietileno distribuidos aleatoriamente, un número de hidroxilos de 27,86 (PM_n, calculado a partir del número de hidroxilos, de 6.040 Da) y una insaturación de 0,0091 meq/g. Se hace reaccionar el TMI en la cantidad de 2,33 partes con 97,16 partes de polioliol en presencia de 0,51 partes de plastificante de soja epoxidado FLEXOL". La reacción se cataliza con 0,001 partes de catalizador promotor de uretano COSCAT-83. La reacción se inicia sin catalizador y se mantiene a 75 °C durante 2 horas, tras lo que se añade el catalizador y se mantiene la reacción a 75 °C durante 2 horas más. El precursor de estabilizadores tiene una viscosidad de 14×10^{-2} cm²/s.

Ejemplo 5

Se prepara un precursor de estabilizadores siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, empleando como polioliol de insaturación intrínseca ultra-baja un polioliol de copolímero de polioxipropileno/polioxietileno iniciado con glicerina de 12.000 Da que contiene el 12 por ciento en peso de restos de oxietileno distribuidos aleatoriamente. Los restos de oxietileno se añadieron hacia el final de la oxialquilación como una mezcla 50/50 con óxido de propileno. El polioliol tiene un número de hidroxilos de 14,17, una insaturación de 0,0035 meq/g y una viscosidad de 48×10^{-2} cm²/s. A 100 partes de polioliol, se añaden 1,8 partes de TM y la reacción continúa en presencia de 0,05 partes de catalizador promotor de uretano COSCAT-83, y se agita durante 2 horas a 90 °C.

Ejemplo comparativo C1

Se prepara un precursor de estabilizadores acoplados a partir de polioliol de polioxipropilensorbitol de un peso molecular nominal de 12.000 Da (peso equivalente de 2.000 Da) que tiene un número de hidroxilos de 28 y que tiene un 10 por ciento en peso de un cobertura de óxido de etileno. Se prepara una mitad éster de polioliol de sorbitol/anhidrido maleico y se cubre con aprox. 3,0 moles de óxido de etileno para eliminar el resto de funcionalidad de ácido carboxílico de la mitad éster, según los procedimientos ofrecidos en la patente estadounidense n.º 4.997.857. La insaturación intrínseca del polioliol de sorbitol es de aproximadamente 0,06 meq/g. La insaturación inducida encontrada es de aproximadamente 0,094 meq/g. Se acopla el producto de reacción para formar un precursor de estabilizadores acoplados de 24.000 Da de peso molecular mediante la reacción con una preparación líquida de diisocianato de 4,4'-metilendifenileno disponible en Dow Chemical Company como ISONATE 143L. Se hace reaccionar el precursor de estabilizadores acoplados *in situ* con acrilonitrilo y estireno según el Ejemplo 3 de la patente estadounidense n.º 5.196.476, formando un estabilizador preformado.

Ejemplos 6-10:- Preparación precursores de estabilizadores**Ejemplo 6**

Se prepara un estabilizador preformado a partir del precursor de estabilizadores del Ejemplo 1. Se emplea el sistema reactor bifásico continuo anteriormente descrito. Se mantiene la temperatura de la primera fase del reactor a 120 °C durante la serie y la presión a 448,17 kPa. El tiempo de residencia de la primera fase es de aproximadamente 45 minutos.

El flujo de alimentación de polioliol consiste en 28,5 partes del precursor de estabilizadores del Ejemplo 1, 0,07 partes de iniciador de la polimerización de radicales libres de *t*-butilperoxoato y 71,4 partes de isopropanol. El flujo de alimentación de monómeros consiste en una mezcla (50:50) de acrilonitrilo y estireno. La velocidad de alimentación del polioliol es de 506 g/h, mientras que la de los monómeros es de 95,8 g/h. La proporción de acrilonitrilo/estireno es de 38,2/61,8 calculada en base al monómero recogido sin reaccionar. Los sólidos totales de polímero del estabilizador preformado son del 5,4 por ciento en peso.

Ejemplo 7

Se prepara un estabilizador preformado según la presente invención de una manera similar a la del Ejemplo 6. El flujo de poliol consiste en 28,54 partes de precursor de estabilizadores del Ejemplo 2, 71,34 partes de isopropanol y 0,12 partes de *t*-butilperoxoato. El flujo de alimentación de los monómeros de vinilo consiste en una mezcla (50:50) de acrilonitrilo y estireno. La velocidad de alimentación del poliol es de 383 g/h, mientras que la de los monómeros es de 72,3 g/h. El duración total del procedimiento es de 20 horas y la temperatura del reactor se mantiene en el intervalo de 117-120 °C a una presión de 413,7 kPa. La proporción de acrilonitrilo/estireno es de aproximadamente 35/65, con un contenido total de sólidos del 6,66 por ciento en peso. La viscosidad del estabilizador preformado es de $12 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ y el tamaño medio de partícula de 0,64 μm .

Ejemplo 8

Se emplea el precursor de estabilizadores del Ejemplo 3 para preparar un estabilizador preformado según el procedimiento del Ejemplo 6. El caudal de poliol es de 246 g/h y el caudal de monómeros de 208,9 g/h. El flujo de alimentación de poliol contiene 55,4 partes de isopropanol, 0,2 partes de *t*-butilperoxoato y 44,4 partes del precursor de estabilizadores del Ejemplo 3. El flujo de alimentación de monómeros contiene 17,3 partes de acrilonitrilo, 17,3 partes de estireno y 65,3 partes de isopropanol. No se separa el producto para eliminar el isopropanol. Se obtiene un estabilizador preformado que contiene 6,88 de sólidos totales, una viscosidad de $16 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ y un tamaño de partícula de 1,23 μm .

Ejemplo 9

Se prepara un estabilizador preformado siguiendo el procedimiento del Ejemplo 6, mediante el empleo del precursor de estabilizadores del Ejemplo 4. La temperatura del reactor se mantiene a 120 °C en ambas fases del reactor. La velocidad de alimentación del poliol es de 302,1 g/h y la de los monómeros es de 256,4 g/h. El poliol contiene 44,4 partes del precursor de estabilizadores del Ejemplo 4, 55,5 partes de isopropanol y 0,2 partes de *t*-butilperoxoato. El flujo de alimentación de monómeros consiste en 65,4 partes de isopropanol y 34,6 partes de acrilonitrilo/estireno (50/50). Se recogen 2,3 kg de estabilizador preformado que tiene un tamaño medio de partícula de 0,934 μm y una viscosidad de $21 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ que contiene 6,46 por ciento en peso de sólidos de poli(acrilonitrilo/estireno).

Ejemplo 10

Se prepara un estabilizador preformado de la misma manera que en el Ejemplo 6. El flujo de alimentación de poliol, que consiste en 71,1 partes de isopropanol, 28,5 partes del precursor de estabilizadores del Ejemplo 5 y 0,4 partes de *t*-butilperoxoato, se carga en el reactor a una velocidad de 505 g/h. La alimentación de monómeros, a 95,4 g/h, es una mezcla (50/50) de acrilonitrilo/estireno. El producto sin separar (3,83 kg) tiene un contenido de sólidos poliméricos del 5,8 por ciento en peso y una proporción de acrilonitrilo/estireno de 40/60 en base al monómero sin reaccionar, una viscosidad de $52 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ y un tamaño medio de partícula de 0,88 μm .

Ejemplos 11-16: Preparación del poliol polimérico**Ejemplo 11**

Se prepara un poliol polimérico en el reactor continuo bifásico previamente descrito, empleando el estabilizador preformado de baja insaturación intrínseca del Ejemplo 6. La temperatura del reactor se fija en 115 °C con una presión de 310,27 kPa. Se emplea un tiempo de residencia de 60 minutos. El flujo de poliol consiste en 89,93 por ciento en peso de un vehículo de poliol (base) catalizado por una base (KOH) que tiene una insaturación intrínseca convencional y que se encuentra disponible en ARCO Chemical Company como polioliéter ARCOL® 16-52. Además del vehículo de poliol, el flujo de poliol contiene el 9,6 por ciento en peso del estabilizador preformado de baja insaturación intrínseca del Ejemplo 6, y el 0,47 por ciento en peso de AIBN (*N,N*-azobis(isobutronitrilo) como iniciador de la polimerización de radicales libres. La velocidad de alimentación del poliol es de 256 g/h. La mezcla de monómeros de vinilo consiste en acrilonitrilo/estireno en una proporción en peso de 33:67. La velocidad de alimentación de los monómeros es de 195 g/h. El tiempo de espera del reactor es de 10 horas para estos parámetros de procedimiento.

Se separa el poliol polimérico crudo y se añaden 5200 ppm de un paquete estabilizador antioxidante estándar. El producto es una dispersión de polímeros de vinilo blanca en el vehículo de poliol que tiene un número de hidroxilos de aprox. 28 y 44,9 por ciento en peso de sólidos poliméricos de acrilonitrilo/estireno (33:67). La viscosidad del poliol polimérico es de $46 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ y presenta un 100 % de capacidad de filtración a través de filtros de malla 150 y 700 a 11,4 y 318 segundos, respectivamente. La retención en la malla 150 es muy baja a 2 ppm. El tamaño medio de partícula es de 1,43 μm .

Ejemplo 12

Se prepara un poliol polimérico usando el estabilizador preformado del ejemplo 7 y el reactor continuo bifásico anteriormente descrito. La temperatura del reactor se fija en 115 °C y la presión a 413,7 kPa. El tiempo de residencia de la primera fase es de aproximadamente 60 minutos. El flujo de poliol consiste en 89,82 por ciento en peso de un vehículo de poliol (base) catalizado por una base (KOH) que tiene una insaturación intrínseca normal y que se

encuentra disponible en ARCO Chemical Company como ARCOL 16-52. Además del vehículo de poliol, el flujo de poliol contiene el 9,6 por ciento en peso del estabilizador preformado del Ejemplo 7 y el 0,58 por ciento en peso de AIBN (*N,N*-azobis(isobutronitrilo) como iniciador de la polimerización de radicales libres. El flujo de alimentación de los monómeros de vinilo consiste en acrilonitrilo y estireno en una proporción en peso de 33:67. La velocidad de alimentación del poliol es de 260 g/h y la de los monómeros de 198 g/h. El tiempo de espera es de 10 horas. Se separa el producto crudo de poliol polimérico y se añade un paquete antioxidante estándar en una cantidad de 5.200 ppm. El producto final tiene un número de hidroxilos de 28 y contiene 45 por ciento en peso de partículas poliméricas de acrilonitrilo/estireno (33/67) como la fase dispersada. El producto pasa a través de un filtro de malla 150 en 12,6 segundos con una retención de sólo 1,5 ppm. El tiempo de filtración por la malla 700 (100 %) es de 347,7 segundos y la viscosidad del poliol es de $46,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$. El tamaño medio de partícula del polímero es de 1,40 μm , siendo el 90 % inferior a 2,37 μm .

Ejemplo 13

Se emplea el estabilizador preformado del Ejemplo 8 para preparar un poliol polimérico según el procedimiento del Ejemplo 11. La velocidad de alimentación del poliol es de 265,6 g/h, el flujo de poliol consiste en 84,7 partes de polioléter ARCOL® 16-52, 14,7 partes del estabilizador preformado del Ejemplo 8 y 0,6 partes de AIBN. La velocidad de alimentación de los monómeros es de 191,3 g/h, el flujo de monómeros consiste en acrilonitrilo/estireno en una proporción en peso de 33/67. Se recogieron aproximadamente 3,6 kg de producto en un periodo de ocho horas. Tras la separación, el poliol polimérico resultó contener 44,9 por ciento en peso de sólidos, una viscosidad baja de sólo $32 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ y un tamaño medio de partícula de 1,51, medido con un analizador de partículas MICROTRAC" X100 en base al porcentaje de volumen. El poliol polimérico presenta una excelente capacidad de filtración con una duración de la filtración a través de una malla 150 (por la que pasa el 100 %) de 12 segundos y una retención de 2 ppm, y una duración de filtración a través de una malla 700 (100 %) de sólo 225 segundos.

Ejemplo 14

Se prepara un poliol polimérico empleando el procedimiento del Ejemplo 11, con el uso del estabilizador preformado del Ejemplo 9. La temperatura del reactor se fija en 115 °C y 310,27 kPa. La velocidad de alimentación del poliol es de 266,1 g/h y la de los monómeros, de 200,0 g/h. El flujo de poliol consiste en 88,1 partes de polioléter ARCOL® 16-52, 11,4 partes del estabilizador preformado del Ejemplo 9 y 0,6 partes de AIBN. La carga de monómeros consiste en una mezcla (33/67) de acrilonitrilo/estireno. Tras la separación y la adición del paquete antioxidante estándar, el poliol polimérico resultó tener un contenido de sólidos poliméricos del 45 por ciento en peso, una viscosidad de sólo $34 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ y un tamaño medio de partícula de 1,51 μm . La capacidad de filtración es tal que la duración de filtración a través de una malla 150 (100 %) es de 14 segundos con una retención de sólo 1 ppm, mientras que la duración de la filtración a través de una malla 700 es de sólo 210 segundos.

Ejemplo 15

Se produce un poliol polimérico de la misma manera que en el Ejemplo 11. La velocidad de alimentación del poliol es de 255,1 g/h, el flujo de poliol consiste en 89,8 partes de polioléter ARCOL® 16-52, 9,6 partes del estabilizador preformado del Ejemplo 10 y 0,58 partes de AIBN. El flujo de monómeros consiste en una proporción en peso de 33/67 de acrilonitrilo/estireno a una velocidad de 194,8 g/h. Se recogieron aproximadamente 3,62 kg de producto. Tras la separación y la adición del paquete antioxidante, el producto de poliol polimérico resultó contener un 44,8 por ciento en peso de sólidos poliméricos, un tamaño medio de partícula de 1,47 μm y una viscosidad de $41 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$. La capacidad de filtración a través de una malla 150 (100 %) es de 10,2 segundos con una retención de sólo 2,5 ppm, y de sólo 244 segundos a través de una malla 700.

Ejemplo 16

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 15 con un nivel de estabilizador preformado reducido de 7,3 partes del estabilizador preformado del Ejemplo 10 y 0,59 partes de AIBN. La velocidad de alimentación del poliol es de 252,6 g/h y la de los monómeros, de 197,5 g/h. El poliol polimérico resultante tiene un contenido de sólidos poliméricos del 44,7 por ciento en peso, una viscosidad de sólo $37,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, una capacidad de filtración a través de una malla 150 (100 %) de 13 segundos con una retención de 8,5 ppm y una capacidad de filtración a través de una malla 700 de 490 segundos. El tamaño medio de partícula es de 1,6 μm .

Ejemplo comparativo C2

Se prepara un poliol polimérico a partir del estabilizador preformado del Ejemplo comparativo C1. La velocidad de alimentación del poliol es de 260 g/h, el flujo de poliol consiste en 89,8 partes de polioléter ARCOL® 16-52, 9,6 partes del estabilizador preformado del Ejemplo comparativo C1 y 0,58 partes de catalizador de la polimerización de radicales libres de *N,N*-azobis(isobutironitrilo). El flujo de monómeros consiste en una mezcla 30:70 (p/p) de acrilonitrilo/estireno cargada en la primera fase del reactor a una velocidad de aproximadamente 200 g/h. La temperatura del reactor durante la primera fase es de 116 °C y la presión a 310,27 kPa. El producto separado recogido asciende a 43325 g de un poliol polimérico con un porcentaje en peso de sólidos del 43 %. El poliol polimérico tiene una viscosidad de $43 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ y un tamaño medio de partícula de 1,70 μm . La capacidad de filtración del poliol polimérico es tal que el 100

% pasa a través un filtro de malla 15 en 16 segundos con una retención de 8 ppm y el 100 % pasa a través de un filtro de malla 700 en 389 segundos.

5 Los ejemplos indican que el uso de los precursores de estabilizadores de baja insaturación intrínseca y los estabilizadores preformados preparados a partir de los mismos da como resultado la producción eficiente de polioles que tienen mejores viscosidades, mejor capacidad de filtración y tamaños de partícula inferiores en comparación con polioles poliméricos similares preparados a partir de estabilizadores acoplados de un peso molecular mucho mayor. La mejora de la viscosidad es particularmente notable, pues los polioles poliméricos de los ejemplos de la presente invención contienen un porcentaje en peso de sólidos más alto que el poliol polimérico del Ejemplo comparativo C2, así como un menor tamaño de partícula. Cabría esperar que el aumento de la superficie de la fase dispersada debido al mayor número de partículas de menor tamaño aumentara notablemente la viscosidad. Sin embargo, las viscosidades son comparables, y en el caso de los Ejemplos 13, 14 y 16, son considerablemente inferiores. También se mejoran notablemente los tiempos de filtración. Cabe señalar que se ha observado que los estabilizadores convencionales preparados a partir de TMI y anhídrido maleico que se hacen reaccionar con polioles convencionales que no tienen una baja insaturación intrínseca se comportan de una manera similar. Así pues, no se cree que la naturaleza del resto inductor de la insaturación (TMI o anhídrido maleico) sea una variable que afecte a los resultados. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

10

15

TABLA 1

PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE OLOS POLIOLES POLIMÉRICOS															
EJEMPLO	C2	11	12	13	14	15	16								
Precursor de estabilizadores del Ejemplo	C1	1	2	3	4	5	5								
Estabilizador preformado del Ejemplo	C 1	6	7	8	9	10	10								
Funcionalidad del poliol del precursor de estabilizadores	6 ¹	2	2	6	3	3	3								
Insaturación intrínseca del poliol del precursor de estabilizadores (meq/g)	0,06	0,005	0,005	0,0046	0,0091	0,0035	0,0035								
Peso molecular del poliol del precursor de estabilizadores (Da)	24.000 ¹	8.000	12.000 ²	12.000	6.000 ³	12.000	12.000								
Tipo de poliol del precursor de estabilizadores	Insaturación convencional, acoplado	Baja insaturación intrínseca													
Sólidos del poliol polimérico, % en peso	43	44,9	45,0	44,9	45,0	44,8	44,7								
Viscosidad del poliol polimérico (cm ² /s)	4336	4598	4661	3216	3450	4166	3770								
Tamaño medio de partícula del poliol polimérico (µm)	1,70	1,43	1,40	1,51	1,51	1,47	1,60								
Tiempo de filtración a través de malla 150 (s)	16	11,4	12,6	12,0	14,0	10,2	13								

(Continuación)

PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS POLIOLES POLIMÉRICOS									
EJEMPLO	C2	11	12	13	14	15	16		
Partículas retenidas, ppm	8	2	1,5	2	1	2,5	8,5		
Tiempo de filtración a través de malla 700 (s)	389	318	348	225	210	244	490		

¹ Hexol acoplado, funcionalidad basada en el hexol.

² El PM_n calculado a partir del número de hidroxilos es aprox. de 11.000 Da.

³ El PM_n calculado a partir del número de hidroxilos es de 6.040.

La expresión "derivado de", como se usa en la presente memoria en relación con la composición de un precursor de estabilizadores derivado de un polioléter de baja insaturación intrínseca, pretende significar que dicho poliol se usa en algún momento de la preparación del precursor de estabilizadores y que, por tanto, el estabilizador contendrá un residuo de ese poliol. El estabilizador también puede contener poliol libre sin reaccionar. El término "poliol", como se usa en la presente memoria, con respecto al precursor de estabilizadores o el estabilizador preformado, pretende significar poliéter de polioxialquileno con una o más funcionalidades reactivas, que son preferentemente grupos hidroxilo. Por lo tanto, el término "poliol" a este respecto incluye monoles y otros poliéteres de baja insaturación intrínseca monofuncionales.

Cuando se usan, los términos "de importancia" o "de poca importancia", pretenden significar el 50 % o más y menos del 50 %, respectivamente, en términos del parámetro que estos términos modifican. La práctica de la invención revelada y reivindicada en la presente memoria se puede realizar con la exclusión de cualquier ingrediente no indicado como ingrediente necesario. Un polioléter de baja insaturación intrínseca es un ingrediente necesario en la preparación de los precursores de estabilizadores de la presente invención; un precursor de estabilizadores derivado de un polioléter de baja insaturación intrínseca es un ingrediente necesario en la preparación de los estabilizadores preformados de la presente invención; y el/los precursor/es de estabilizadores y/o el/los estabilizador/es preformado/s que se acaban de describir son un ingrediente necesario en la preparación de los polioles poliméricos de la presente invención. Se pueden usar cantidades de poca importancia de los polioles de poliéter convencionales, particularmente, de aquéllos con una insaturación intrínseca en el intervalo de 0,02-0,04 meq/g y los estabilizadores preformados preparados a partir de los mismos en combinación con los precursores de estabilizadores y los estabilizadores preformados derivados de polioles de poliéter de baja insaturación intrínseca, siempre y cuando se conserven los beneficios sustanciales de la presente invención. En concreto, cuando un procedimiento, un reactivo, un ingrediente o un producto de reacción de los mismos se describe en términos de preferido, más preferido, el más preferido, particularmente preferido, o términos similares que indican la preferencia, es posible reivindicar estos procedimientos, reactivos, ingredientes o productos de reacción de los mismos preferidos con la exclusión de otros ingredientes no indicados como "necesarios". El artículo "uno/a" pretende significar "uno/a o más" a no ser que se indique lo contrario.

Una vez descrita la invención completamente, será evidente para cualquier experto habitual en la técnica que es posible realizar muchos cambios y modificaciones en la misma sin alejarse del espíritu o del alcance de la invención como se expone en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un estabilizador adecuado para la preparación de polioles poliméricos mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en un poliol que contiene dicho estabilizador; estabilizador que comprende un precursor de estabilizadores derivable de un polioléter de polioxialquileno que contiene una baja insaturación intrínseca, que tiene:

- 5 una insaturación intrínseca de menos de 0,020 meq/g;
una funcionalidad de 1 o más, y
un peso molecular numérico medio PM_n , tal que

$$M_n > 3.000 \text{ Da} \times F^{0,39}$$

- 10 en la que F es la funcionalidad nominal media del poliol de baja insaturación intrínseca;
dicho precursor de estabilizadores que también tiene de 0,01 a 2 moles de insaturación inducida por cada mol de polioléter de polioxialquileno que contiene baja insaturación intrínseca;
en el que la insaturación intrínseca es el resultado de la redistribución de los restos derivados de óxido de alquileno durante la síntesis del poliol de polioxialquileno; y
15 la insaturación inducida es el resultado de la reacción del poliol de polioxialquileno con una especie reactiva con polioles que contiene una insaturación no alílica;
en el que dicho precursor de estabilizadores se prepara haciendo reaccionar ese polioléter de polioxialquileno que contiene una baja insaturación intrínseca con una especie reactiva con polioles que contiene una insaturación no alílica.

- 20 2. El estabilizador de la reivindicación 1, en el que dicho polioléter de polioxialquileno de baja insaturación intrínseca tiene una insaturación intrínseca de menos de aproximadamente 0,015 meq/g.

3. El estabilizador de la reivindicación 1, en el que dicho polioléter de polioxialquileno de baja insaturación intrínseca tiene una insaturación intrínseca de menos de aproximadamente 0,010 meq/g.

4. El estabilizador de la reivindicación 1, en el que dicho polioléter de polioxialquileno que contiene una baja insaturación intrínseca tiene un peso molecular que se ajusta a la siguiente relación:

25
$$M_n > 3000 \text{ Da} \times F^{0,39}.$$

5. El estabilizador de la reivindicación 2, en el que dicho polioléter de polioxialquileno que contiene una baja insaturación intrínseca tiene un peso molecular que se ajusta a la relación $M_n > 3.500 \text{ Da} \times F^{0,39}$.

6. El estabilizador de la reivindicación 3, en el que dicho polioléter de polioxialquileno que contiene una baja insaturación intrínseca tiene un peso molecular que satisface la relación $M_n > 3.500 \text{ Da} \times F^{0,39}$.

- 30 7. El estabilizador de la reivindicación 1, en el que dicho precursor de estabilizadores se prepara haciendo reaccionar dicho polioléter de polioxialquileno que contiene una baja insaturación intrínseca con un compuesto de isocianato que contiene insaturación etilénica.

8. El estabilizador de la reivindicación 7, en el que dicho isocianato que contiene insaturación etilénica se selecciona del grupo que consiste en isocianato de *m*-isopropenil-1,1-dimetilbencilo e isocianatoalquilacrilatos.

- 35 9. El estabilizador de la reivindicación 1, en el que dicho precursor de estabilizadores se prepara haciendo reaccionar dicho polioléter de polioxialquileno que contiene una baja insaturación intrínseca con anhídrido maleico y realizando la isomerización de al menos una parte de la insaturación maleato resultante en insaturación fumarato para formar un producto de reacción isomerizado con fumarato.

- 40 10. El estabilizador de la reivindicación 9, en el que el producto de reacción isomerizado con fumarato de dicho polioléter de polioxialquileno que contiene una muy baja insaturación intrínseca se hace reaccionar además con óxido de alquileno o alquilenglicol para reducir la funcionalidad de ácido de la mitad carboxílica.

11. Un estabilizador preformado preparado mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en presencia del precursor de estabilizadores de la reivindicación 1.

- 45 12. El estabilizador preformado de la reivindicación 11, en el que el contenido de polímeros de vinilo de dicho estabilizador preformado es de entre aproximadamente el 3 por ciento en peso y el 20 por ciento en peso.

13. El estabilizador preformado de la reivindicación 11, en el que dicho polímero de vinilo forma una fase dispersada en dicho estabilizador preformado.

14. Un estabilizador preformado preparado mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en presencia del precursor de estabilizadores de la reivindicación 3.

15. Un estabilizador preformado preparado mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en presencia del precursor de estabilizadores de la reivindicación 4.
16. Un estabilizador preformado preparado mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en presencia del precursor de estabilizadores de la reivindicación 6.
- 5 17. Un estabilizador preformado preparado mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en presencia del precursor de estabilizadores de la reivindicación 7.
18. Un estabilizador preformado preparado mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en presencia del precursor de estabilizadores de la reivindicación 8.
- 10 19. Un estabilizador preformado preparado mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en presencia del precursor de estabilizadores de la reivindicación 9.
20. Un estabilizador preformado preparado mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en presencia del precursor de estabilizadores de la reivindicación 10.
- 15 21. Un poliol polimérico que tiene una viscosidad de menos de aproximadamente 10.000 mPa.s y un contenido de sólidos de polímero de vinilo en exceso del 3,0 por ciento en peso, preparado mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en un componente de poliol que comprende un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en:
- 20 a) un precursor de estabilizadores según lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
 b) un estabilizador preformado preparado mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en presencia del precursor de estabilizadores a) hasta dar un contenido de polímeros de vinilo de menos de aproximadamente el 20 por ciento en peso; y
 c) mezclas de los mismos.
22. El poliol polimérico de la reivindicación 21, en el que dicho contenido de sólidos del polímero de vinilo de dicho poliol polimérico es mayor de aproximadamente el 40 por ciento en peso y dicha viscosidad es menor de aproximadamente 5.000 mPa.s.
- 25 23. Un poliuretano o un polímero de poliuretano/urea que comprende el producto de reacción de un componente de poliol que contiene uno o más de los polioles poliméricos de la reivindicación 21 y uno o más di- o poliisocianatos.
24. Un procedimiento de preparación de un poliol polimérico que comprende la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en presencia de un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en:
- 30 a) un precursor de estabilizadores según lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
 b) un estabilizador preformado preparado mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo en presencia del precursor de estabilizadores a) hasta dar un contenido de polímeros de vinilo de menos de aproximadamente el 20 por ciento en peso; y
 c) mezclas de los mismos.
- 35 poliol polimérico que tiene un contenido de sólidos del polímero de vinilo según se ha preparado del 30 por ciento en peso o mayor y una viscosidad de menos de aproximadamente 10.000 mPa.s.