

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 435**

51 Int. Cl.:
C08F 283/00 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03702431 .2**
96 Fecha de presentación: **14.01.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1506240**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2005**

54 Título: **Poliolos de injerto preparados mediante un procedimiento continuo**

30 Prioridad:
15.05.2002 US 146280

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2012

73 Titular/es:
BASF CORPORATION
3000 CONTINENTAL DRIVE NORTH, MONT OLIVE
NEW JERSEY 07828- 1234, US

72 Inventor/es:
HEYMAN, Duane, Allan y
HUANG, Mao-Yao

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 380 435 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 de injerto preparados mediante un procedimiento continuo

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de EE. UU. N° 60/366.706, que se presentó el 22 de marzo de 2002.

5 **DECLARACIÓN REFERENTE A LA INVESTIGACIÓN PATROCINADA FEDERALMENTE**

No aplicable.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Esta invención se refiere generalmente a polioles de injerto y, más particularmente, a la preparación de polioles de injerto a través de un procedimiento continuo. El procedimiento incluye el uso de una pequeña cantidad de primer poliol de injerto preexistente durante la formación de un poliol de injerto final.

15 Métodos para la formación de polioles de injerto, también conocidos como polioles de polímero, son conocidos en la técnica y típicamente implican la reacción de monómeros con un macrómero en presencia de un poliol portador, un moderador de la reacción y un iniciador de la polimerización por radicales libres, en la que los monómeros se copolimerizan con el macrómero. Una de las dificultades asociadas con los procedimientos actuales para preparar polioles de injerto es que los reactores tienden a acumular incrustaciones, lo que es un problema particularmente significativo para los reactores continuos. Estas incrustaciones hacen que los reactores se bloqueen rápidamente con sedimento de compuestos inestables en la reacción. Así, se requiere desconectar y limpiar el reactor conduciendo a una pérdida en la productividad del reactor. Así, sería muy ventajoso crear un procedimiento continuo para la formación de polioles de injerto que tuviera una tendencia reducida a la formación de incrustaciones.

20 **SUMARIO DE LA INVENCION**

En términos generales, esta invención proporciona un método para formar un poliol de injerto y un poliol de injerto formado mediante el método usando un procedimiento continuo.

25 En una realización, la invención comprende un método continuo para la formación de un poliol de injerto final que comprende las etapas de: proporcionar una primera corriente de reacción que comprende un primer poliol de injerto que tiene un contenido de polímero vinílico de 3 a 20 por ciento en peso, un poliol portador, un macrómero que tiene insaturación inducida y al menos un iniciador de la polimerización por radicales libres; proporcionar una segunda corriente de reacción que comprende al menos dos monómeros etilénicamente insaturados y un moderador de la reacción; y combinar la primera corriente de reacción con la segunda corriente de reacción en un reactor continuo, formando de ese modo continuamente un poliol de injerto final que tiene un nivel de sólidos de 30 a 70 por ciento en peso.

35 En una segunda realización, la invención comprende un poliol de injerto final elaborado mediante un procedimiento continuo y que tiene un nivel de sólidos de 30 a 70 por ciento en peso, comprendiendo el segundo poliol de injerto el producto de reacción de al menos dos monómeros etilénicamente insaturados, un moderador de la reacción y un macrómero que tiene insaturación inducida en presencia de poliol portador, un primer poliol de injerto que tiene un contenido de polímero vinílico de 3 a 20 por ciento en peso y al menos un iniciador de la polimerización por radicales libres.

40 En otra realización, la invención comprende un método continuo para la formación de un poliol de injerto final que comprende la etapa de: hacer reaccionar un primer poliol de injerto que tiene un contenido de polímero vinílico de 3 a 20 por ciento en peso, un poliol portador, un macrómero que tiene insaturación inducida y al menos un iniciador de la polimerización por radicales libres con al menos dos monómeros etilénicamente insaturados y un moderador de la reacción en un reactor continuo, formando de ese modo continuamente un poliol de injerto final que tiene un nivel de sólidos de 30 a 70 por ciento en peso.

45 Estas y otras características y ventajas de esta invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción detallada de una realización preferida. Los dibujos que acompañan a la descripción detallada se describen a continuación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un fotomicrografía de microscopio electrónico de barrido de un poliol de injerto comparativo no preparado mediante el método de la presente invención;

la Figura 2 es un fotomicrografía de microscopio electrónico de barrido de un poliol de injerto final preparado mediante el método de la presente invención;

5 la Figura 3 es una gráfica que compara el efecto de la temperatura de reacción sobre la viscosidad de un poliol de injerto comparativo no preparado mediante el método de la presente invención con el efecto de la temperatura de reacción sobre la viscosidad de un poliol de injerto final preparado mediante el método de la presente invención;

la Figura 4 es una gráfica que compara el efecto del nivel de sólidos sobre la viscosidad de un poliol de injerto comparativo no preparado mediante el método de la presente invención con el efecto del nivel de sólidos sobre la viscosidad de un poliol de injerto final preparado mediante el método de la presente invención;

10 la Figura 5 es una gráfica que compara la distribución del tamaño de partícula de un poliol de injerto final preparado mediante un procedimiento continuo de acuerdo con la presente invención con la distribución del tamaño de partícula de un poliol de injerto preparado mediante un procedimiento continuo no de acuerdo con la presente invención; y

15 la Figura 6 es una gráfica que compara la distribución del tamaño de partícula de un poliol de injerto final preparado mediante un procedimiento continuo de acuerdo con la presente invención con la distribución del tamaño de partícula de un poliol de injerto preparado mediante un procedimiento semicontinuo no de acuerdo con la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE UNA REALIZACIÓN PREFERIDA

20 La presente invención es un método para la formación de un final poliol de injerto final que tiene un nivel de sólidos de 30 a 70 por ciento en peso que comprende hacer reaccionar en un poliol portador al menos dos monómeros etilénicamente insaturados con un macrómero que tiene insaturación inducida en presencia de un primer poliol de injerto, al menos un iniciador de la polimerización por radicales libres y un moderador de la reacción. Cada uno de estos componentes se describe más a fondo a continuación.

25 Se conocen bien métodos para formar polioles de poliéter convencionales, por ejemplo, mediante la adición catalizada por bases de óxidos de alquileo a una molécula o núcleo iniciador que contiene hidrógenos reactivos tal como un alcohol polihidroxiado. Ejemplos de tales iniciadores de alcohol polihidroxiado incluyen: glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, sacarosa y sorbitol. Otros iniciadores adecuados incluyen tanto compuestos alifáticos como compuestos aromáticos, tales como, etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol. También se incluyen dentro del término "alcohol polihidroxiado" compuestos derivados de fenol tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, comúnmente conocido como bisfenol A. Otros iniciadores adecuados para los polioles de poliéter de la presente invención comprenden hidrolizados de almidón hidrogenado, tales como los disponibles de Roquette bajo el nombre comercial Lycasin®, que son derivados de maltitol. Los polioles de poliéter pueden prepararse mediante cualquier procedimiento conocido, tal como, por ejemplo, el procedimiento descrito por Wurtz en 1859, Encyclopedia of Chemical
35 Technology. Vol. 7, pp. 257-262, publicada por Interscience Publishers, Inc. (1951) o en la Patente de EE. UU. N° 1.922.459.

40 Ejemplos de óxidos de alquileo útiles incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, tetrahidrofuranos, epihalohidrinás, arilalquilenestireno y mezclas de los mismos. Los óxidos de alquileo se añaden a la molécula iniciadora y la propagación de cadena se lleva a cabo en presencia de catalizadores bien mediante polimerización aniónica o bien mediante polimerización catiónica.

Los catalizadores de alcoxilación preferidos son hidróxido potásico, hidróxido sódico, alcoholatos de hidróxido potásico, alcoholatos de hidróxido sódico, hidróxido de cesio, aminas, catalizadores de ácido de Lewis o catalizadores de complejo metálico doble, todos los cuales se conocen en la técnica.

45 Los polioles de injerto se definen generalmente como dispersiones de polímero vinílico en polioles de poliéter según se divulga generalmente en la Reedición de EE. UU. Número Re. 33.291. Métodos para la formación de polioles de injerto típicos se conocen en la técnica. En la técnica anterior, los polioles de injerto se preparan típicamente mediante la polimerización in situ de un poliol de poliéter que tiene insaturación inducida, comúnmente conocido como un macrómero, y un monómero etilénicamente insaturado o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un poliol portador, un moderador de la reacción y un iniciador de la polimerización por
50 radicales libres.

Generalmente, los macrómeros tienen niveles de insaturación inducida de entre 0,1 y 1,0 moles por mol de poliol. En la memoria descriptiva y las reivindicaciones presentes, el término macrómero significa un poliol de poliéter que tiene insaturación inducida. Los macrómeros empleados para preparar los polioles de injerto típicos y el primer poliol de

injerto y el poliol de injerto final de acuerdo con la presente invención pueden prepararse mediante la reacción de cualquier poliol convencional, descrito anteriormente, con un compuesto orgánico que tiene tanto insaturación etilénica como un grupo carboxilo, anhídrido, isocianato, epoxi u otro grupo reactivo con un grupo que contiene hidrógeno activo. Isocianatos insaturados adecuados incluyen compuestos tales como metacrilato de isocianatoetil (IEM) e isocianato de 1,1-dimetil-meta-isopropenil-bencilo (TMI). Preferiblemente, el macrómero usado para formar el poliol de injerto final de acuerdo con la presente invención tiene un peso molecular medio numérico de 6000 daltons o más. Además, el macrómero tiene preferiblemente una funcionalidad de tres o más.

Representantes de tales compuestos orgánicos que tienen insaturación etilénica y un grupo reactivo incluyen: ácido y anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido y anhídrido crotonico, anhídrido propenilsuccínico, ácido acrílico, cloruro de acrilato, acrilato o metacrilato de hidroxietilo, acrilato o metacrilato de hidroxipropilo, ácidos y anhídridos maleicos halogenados, alcoholes polihidroxilados insaturados tales como 2-buten-1,4-diol, éter alílico de glicerol, éter alílico de trimetilolpropano, éter alílico de pentaeritrol, éter vinílico de pentaeritrol, éter dialílico de pentaeritrol y 1-buten-3,4-diol, epóxidos insaturados tales como 1-vinilciclohexeno-3,4-epóxido, monóxido de butadieno, vinilglicidil-éter (1-viniloxi-2,3-epoxi-propano), metacrilato de glicidilo y óxido de 3-ailoxipropileno (ailil-glicidil-éter). Si se emplea un ácido o anhídrido policarboxílico para incorporar insaturación en los polioles, es preferible hacer reaccionar el poliol insaturado con un óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno o propileno, para retirar los grupos ácidos sin reaccionar para el empleo como un macrómero en la presente invención. La cantidad de óxido de alquileo empleada es tal como para reducir el índice de acidez del poliol insaturado hasta aproximadamente 5 o menos.

Monómeros etilénicamente insaturados representativos que pueden emplearse al preparar los polioles de injerto primeros o finales de la presente invención incluyen: butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,7-octadieno, estireno, alfa-metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, fenilestireno, ciclohexilestireno, bencilestireno y similares; estirenos sustituidos tales como cianoestireno, nitroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, acetoxiestireno, 4-vinilbenzoato de metilo, fenoxiestireno, óxido de p-vinilfenilo y similares; los monómeros acrílicos y acrílicos sustituidos tales como acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilacrilato, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de octilo, metacrilonitrilo, alfa-etoxiacrilato de etilo, alfa-acetaminoacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dibencilacrilamida, N-butilacrilamida, metacrilatoilformamida y similares; los ésteres vinílicos, éteres vinílicos, vinilcetonas, etc., tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, acetato de isopropenilo, formiato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, metoxiacetato de vinilo, benzoato de vinilo, viniltolueno, vinilnaftaleno, vinil-metil-éter, vinil-propil-éteres, vinil-butil-éteres, vinil-2-etilhexil-éter, vinil-fenil-éter, vinil-2-metoxietil-éter, metoxibutadieno, vinil-2-butoxietil-éter, 3,4-dihidro-1,2-pirano, 2-butoxi-2'-viniloxi-diethyl-éter, vinil-metil-cetona, vinil-etil-cetona, fosfonatos de vinilo tales como vinil-fenil-cetona, vinil-etil-sulfona, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, vinilimidazol, divinilsulfóxido, divinilsulfona, vinilsulfonato sódico, vinilsulfonato de metilo, N-vinilpirrol y similares; fumarato de dimetilo, maleato de dimetilo, ácido maleico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido itacónico, itaconato de monometilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de glicidilo, alcohol alílico, monoésteres glicólicos de ácido itacónico, vinilpiridina y similares.

Puede usarse cualquiera de los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables conocidos y los compuestos listados anteriormente son ilustrativos y no restrictivos de los monómeros adecuados para el uso en esta invención. En una realización preferida de la presente invención, el monómero comprende acrilonitrilo, estireno y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la mezcla comprende de 20 a 80% de acrilonitrilo, comprendiendo el resto estireno.

La cantidad de monómeros etilénicamente insaturados empleada en la reacción de polimerización por injerto final es generalmente de 30 a 70%, basado en el peso total del producto, preferiblemente de 30 a 50 por ciento en peso de monómeros.

Iniciadores de la polimerización por radicales libres que pueden usarse incluyen los iniciadores de la polimerización por radicales libres muy conocidos tales como los peróxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos, compuestos azoicos, etc. Estos incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoílo, peróxido de acetilo, hidroperóxido de benzoílo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de lauroílo, peróxido de butirilo, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de paramentano, peróxido de diacetilo, peróxido de di-alfa-cumilo, peróxido de dipropilo, peróxido de diisopropilo, peróxido de isopropil-t-butilo, peróxido de butil-t-butilo, peróxido de difuroílo, peróxido de bis(trifenilmetilo), peróxido de bis(p-metoxibenzoílo), peróxido de p-monometoxibenzoílo, peróxido de rubeno, ascaridol, peroxibenzoato de t-butilo, peroxitereftalato de dietilo, hidroperóxido de propilo, hidroperóxido de isopropilo, hidroperóxido de n-butilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de transdecalina, hidroperóxido de alfa-metilbencilo, hidroperóxido de alfa-metil-alfa-etil-bencilo, hidroperóxido de tetralina, hidroperóxido de trifenilmetilo, hidroperóxido de difenilmetilo, alfa, alfa'-azobis(2-metilheptonitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanoico), 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 1-t-butilazo-1-cianociclohexano, ácido persuccínico, peroxidicarbonato de diisopropilo, 4,4'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2-t-butilazo-2-ciano-4-metoxi-4-metilpentano, 2,2'-azobis-2-metilbutanonitrilo, 2-t-butilazo-2-cianobutano, 1-t-amilazo-1-cianociclohexano, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo), 2,2'-azobis-2-

metilbutironitrilo, 2-t-butilazo-2-ciano-4-metilpentano, 2-t-butilazo-2-isobutironitrilo, carbonato de 2-butilperoxiisopropilo, 1,1-di-terc-amilperoxiciclohexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo y similares; también puede usarse una mezcla de iniciadores. En una realización preferida de la presente invención, se usa como el iniciador una mezcla de 1,1-di-terc-amilperoxiciclohexano y peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo.

5 Generalmente, la reacción de polimerización por injerto para la formación del primer poliol de injerto empleará de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 10,0 por ciento en peso de un iniciador de la polimerización por radicales libres basado en el peso total de los monómeros utilizados. La reacción de polimerización por injerto para la formación del poliol de injerto final generalmente empleará de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,0 por ciento en peso y más preferiblemente de 0,3 a 1,0 por ciento en peso de un iniciador
10 de la polimerización por radicales libres basado en el peso total de los monómeros utilizados.

La presente invención también requiere la presencia de un moderador de la reacción durante la formación del poliol de injerto final, el uso de un moderador de la reacción durante la formación del primer poliol de injerto es opcional. El moderador de la reacción es preferiblemente un alcohol, mercaptano, un haloalcano o mezclas de los mismos. Entre los moderadores de la reacción que pueden emplearse están los siguientes: ácido acético, ácido bromoacético,
15 ácido cloroacético, dibromoacetato de etilo, ácido yodoacético, ácido tribromoacético, tribromoacetato de etilo, ácido tricloroacético, tricloroacetato de etilo, acetona, p-bromofenilacetoneitrilo, p-nitrofenilacetileno, alcohol alílico, 2,4,6-trinitroanilina, p-etinilanisol, 2,4,6-trinitroanisol, azobenceno, benzaldehído, p-cianobenzaldehído, 2-butilbenceno, bromobenceno, 1,3,5-trinitrobenceno, benzocriseno, trinitrobenzoato de etilo, benzoína, benzonitrilo, benzopireno, tributilborano, 1,4-butanodiol, 3,4-epoxi-2-metil-1-buteno, t-butil-éter, isocianato de t-butilo, t-fenilbutina, p-cresol, p-bromocumeno, dibenzonaftaceno, p-dioxano, pentafeniletano, etanol, 1,1-difeniletileno, etilenglicol, éter etílico, fluoreno, N,N-dimetilformamida, 2-hepteno, 2-hexeno, isobutilraldehído, hepteno, 2-hexeno, isobutilraldehído,
20 bromomalonato de dietilo, bromotriclorometano, dibromoetano, diyodometano, naftaleno, 1-naftol, 2-naftol, oleato de metilo, 2,4,4-trifenil-1-penteno, 4-metil-2-penteno, 2,6-diisopropilfenol, éter fenílico, fenilfosfina, dietilfosfina, dibutilfosfina, tricloruro de fósforo, 1,1,1-tribromopropano, ftalato de dialquilo, 1,2-propanodiol, 3-fosfinopropionitrilo,
25 1-propanol, pirocatecol, pirogalol, 1,4-benzoquinona, estearato de metilo, tetraetilsilano, trietilsilano, dibromoestilbeno, alfa-bromoestireno, alfa-metilestireno, tetrafenilsuccinonitrilo, 2,4,6-trinitrotolueno, p-toluidina, N,N-dimetil-p-toluidina, alfa-ciano-p-tolunitrilo, alfa,alfa'-dibromo-p-xileno, 2,6-xilenol, dietil-zinc, ácido ditiodiacético, ácido etiliditiodiacético, ácido 4,4'-ditiobisantranílico, bencenotiol, o-etoxibencenotiol, ácido 2,2'-ditiodiacético, ácido 4,4'-ditiobisantranílico, bencenotiol, o-etoxibencenotiol, 2,2'-ditiobisbenzotiazol, sulfuro de bencilo, 1-dodecanotiol,
30 etanotiol, 1-hexanotiol, 1-naftalenotiol, 2-naftalenotiol, 1-octanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol, 1-tetradecanotiol, benciltiol, isopropanol, 2-butanol, tetrabromuro de carbono, bromotriclorometano, terc-dodecilmercaptano y cualquier combinación de los compuestos anteriores. Moderadores de la reacción preferidos son 2-propanol, 2-butanol y mezclas de los mismos. La cantidad de moderador de la reacción que se emplea varía preferiblemente de 0,5 a 25 por ciento en peso, basado en el peso total de los monómeros.

35 El poliol portador usado para formar bien el primer poliol de injerto o bien el poliol de injerto final de acuerdo con la presente invención puede comprender cualquier poliol convencional descrito anteriormente incluyendo los elaborados usando como un iniciador un hidrolizado de almidón hidrogenado. El poliol portador usado en la formación del primer poliol de injerto y el poliol de injerto final no necesita ser igual, sin embargo, pueden ser iguales. El poliol portador puede comprender iniciador más óxido de propileno con una protección de óxido de etileno de 0 a
40 30 por ciento en peso. Alternativamente, el poliol portador puede comprender un iniciador más una mezcla heterogénea de óxidos de alquileo con o sin protección de óxido de etileno u óxido de propileno. Las características del poliol portador deseado están determinadas en parte por las propiedades deseadas de la espuma que va a prepararse usando el poliol de injerto final.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene como una primera etapa la preparación de un primer poliol de injerto. El primer poliol de injerto se prepara de un modo típico mediante la reacción de un monómero o una mezcla de monómeros con un macrómero que tiene insaturación inducida en presencia de un poliol portador, un iniciador de la polimerización por radicales libres y, opcionalmente, un moderador de la reacción. La reacción se realiza preferiblemente en un reactor discontinuo en un procedimiento discontinuo o semicontinuo para generar un primer poliol de injerto que tiene generalmente un contenido de polímero vinílico de 3 a 20 por ciento en peso y una distribución del tamaño de partícula bastante estrecha y uniforme. Más preferiblemente, el contenido de polímero vinílico del primer poliol de injerto es de 3 a 15 por ciento en peso y lo más preferiblemente de 5 a 10 por ciento en peso. El contenido de polímero vinílico es un valor calculado determinado al dividir el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados usados en la reacción de formación para el primer poliol de injerto por el peso total del producto producido, a saber el primer poliol de injerto, y a continuación multiplicar el resultado por 100. El poliol portador, el macrómero, el moderador de la reacción y el iniciador de la polimerización por radicales libres se han descrito anteriormente. La reacción de polimerización se lleva a cabo generalmente a temperaturas entre 25°C y 180°C y más preferiblemente a una temperatura de 90 a 135°C. Preferiblemente, los monómeros usados son una mezcla de estireno y acrilonitrilo en cantidades de 20 a 80 por ciento en peso de acrilonitrilo, siendo el resto estireno. Generalmente, el reactor se carga inicialmente con el macrómero y una porción del poliol portador. Generalmente, la cantidad de macrómero usada varía de 50 a 500% en peso basado en el peso total de los monómeros usados. Más preferiblemente, la cantidad de macrómero varía de 100 a 300% en peso y lo más preferiblemente de 150 a 250%

5 en peso basado en el peso total de los monómeros usados en la reacción. A continuación, el reactor se calienta hasta la temperatura de reacción y una primera corriente que contiene poliol portador adicional y el iniciador de radicales libres se combina con una segunda corriente que comprende los monómeros y las corrientes combinadas se alimentan al reactor. El producto generalmente se separa por arrastre al vacío y puede estabilizarse mediante la adición de compuestos tales como di-t-butil-p-cresol (BHT).

10 En la segunda etapa del procedimiento se utiliza un reactor continuo para formar el poliol de injerto final. El poliol de injerto final tiene preferiblemente un nivel de sólidos de 30 a 70 por ciento en peso, más preferiblemente de 30 a 50 por ciento en peso, y lo más preferiblemente de 40 a 50 por ciento en peso. El reactor puede cargarse inicialmente bien con el residuo de poliol de injerto final previamente preparado o bien con macrómero más una porción del poliol portador. A continuación, se forma una primera corriente de reacción que comprende el primer poliol de injerto, descrito anteriormente, el poliol portador, un macrómero con insaturación inducida y al menos un iniciador de la polimerización por radicales libres y se alimenta continuamente al reactor. Preferiblemente, el primer poliol de injerto está presente en una cantidad de 1 a 20 por ciento en peso, más preferiblemente de 3 a 15 por ciento en peso, y lo más preferiblemente de 5 a 10 por ciento en peso, basado en el peso total de los monómeros. Preferiblemente, el macrómero está presente en una cantidad de 2 a 10 por ciento en peso y más preferiblemente de 2 a 8 por ciento en peso, basado en el peso total de los monómeros. El macrómero tiene preferiblemente de 0,1 a 1,0 moles de insaturación inducida y más preferiblemente de 0,2 a 0,8 moles de insaturación inducida por mol de macrómero. Se forma una segunda corriente de reacción que comprende los monómeros y el moderador de la reacción y se alimenta continuamente al reactor. El reactor continuo se hace funcionar generalmente a temperaturas entre 25°C y 180°C y más preferiblemente a una temperatura de 90 a 150°C. El producto final de poliol de injerto final se recoge continuamente. El producto recogido generalmente se separa por arrastre al vacío y puede estabilizarse mediante la adición de agentes estabilizantes conocidos. Ejemplos específicos del procedimiento y un ejemplo comparativo se presentan posteriormente. Como entenderá un experto normal en la técnica, el procedimiento es capaz de muchas modificaciones. En otra realización, las dos corrientes de reacción se mezclan entre sí antes de entrar en el reactor continuo. Además, cada corriente de reacción puede comprender cualquier mezcla de los componentes de reacción, por ejemplo, la primera corriente de reacción podría contener monómero o moderador de la reacción además de los otros componentes. Asimismo, la segunda corriente de reacción puede incluir el primer poliol de injerto, el macrómero, poliol portador, iniciador de radicales libres o cualquier mezcla de los mismos.

Macrómero A

30 El macrómero A se forma mediante la reacción de anhídrido maleico con un poliol iniciado con glicerina que comprende una porción heterogénea que tiene 20 por ciento en peso de óxido de etileno, basado en el peso total del poliol, y un 5 por ciento en peso de protección de óxido de etileno, también basado en el peso total del poliol, según se describe generalmente anteriormente. El resto del macrómero comprende iniciador de glicerina y óxido de propileno. El macrómero contiene aproximadamente 0,4 moles de insaturación inducida por mol del macrómero. El poliol usado para formar el macrómero tiene un peso molecular teórico medio numérico de aproximadamente 5.500 daltons y un índice de hidroxilo de 25. El producto de reacción inicial se isomeriza para formar el derivado de fumarato y se protege con óxido de propileno, como se conoce en la técnica y se divulga en la Patente de EE. UU. Reeditada Número Re. 33.291, que es una reedición de la Patente de EE. UU. N° 4.454.255 y se incorpora en la presente mediante referencia.

40 Macrómero B

El macrómero B es un poliol iniciado con glicerina modificado con TMI. El poliol iniciado con glicerina tiene un 21 por ciento en peso de protección de óxido de etileno, basado en el peso total, comprendiendo el resto iniciador de glicerina y óxido de propileno. El poliol tiene un peso molecular teórico medio numérico de aproximadamente 6.120 y un índice de hidroxilo de 27,5. Se añaden aproximadamente 0,3 moles de TMI por mol de macrómero. La reacción se lleva a cabo en presencia de dilaurato de dibutilestaño. La reacción se detiene mediante la adición de cloruro de benzoílo.

Poliol A

El poliol A es un poliol iniciado con glicerina que tiene aproximadamente 18,5 por ciento en peso de protección de óxido de etileno, basado en el peso total, y un índice de hidroxilo de 35.

50 Polioli B

El poliol B es un poliol iniciado con trimetilolpropano que tiene un 13 por ciento en peso de protección de óxido de etileno, basado en el peso total, y un índice de hidroxilo de 35.

Preparación de un Primer Polioli de Injerto de Acuerdo con la Presente Invención

Según se analiza anteriormente, el primer poliol de injerto usado de acuerdo con la presente invención se prepara generalmente para tener un contenido de polímero vinílico de 3 a 20 por ciento en peso, según se determina por la cantidad de monómeros usados en la reacción. Variar la cantidad de monómero utilizada varía el contenido de polímero vinílico del primer poliol de injerto como se sabe en la técnica. Se presenta posteriormente un ejemplo que da como resultado un poliol de injerto que tiene aproximadamente 8 por ciento en peso de contenido de polímero vinílico. La reacción se lleva a cabo en un reactor discontinuo de un litro con camisa bajo una atmósfera de nitrógeno. La temperatura de reacción es 125°C e incluye agitación a una velocidad de aproximadamente 300 rpm. El reactor se carga inicialmente con 96,0 gramos de macrómero B y 356 gramos de poliol A. Se alimenta al reactor una primera corriente que comprende 24 gramos de acrilonitrilo y 24 gramos de estireno. Se alimenta adicionalmente al reactor una segunda corriente que comprende 100 gramos de poliol A y 3 gramos de peroxi-2-etilhexanoato de amilo terciario. La corriente de monómeros se alimenta a lo largo de un período de tiempo de 50 minutos y la corriente que contiene el poliol A se alimenta a lo largo de un período de aproximadamente 60 minutos. Las corrientes se añaden a través de un mezclador estático y el tiempo de reacción es aproximadamente 30 minutos. Después de 30 minutos de reacción, la mezcla se separa por arrastre al vacío durante 30 minutos a aproximadamente 1 mm de Hg. El primer poliol de injerto resultante se estabiliza con 0,05 por ciento en peso de BHT.

Preparación de un Poliol de Injerto Final Comparativo mediante un Procedimiento Continuo No de Acuerdo con la Presente Invención

Utilizando un reactor continuo, se prepara un poliol de injerto final comparativo. El porcentaje de sólidos deseado en el poliol de injerto final está determinado por la cantidad de monómeros utilizada en la reacción y así variar la cantidad dará como resultado un producto que tendrá niveles de sólidos variables. Un ejemplo específico de un poliol de injerto final comparativo se presenta posteriormente.

El reactor continuo se carga inicialmente con 300 gramos del poliol de injerto final deseado. La temperatura de reacción es 135°C con una velocidad de agitación de aproximadamente 1.500 rpm. El reactor continuo tiene un volumen de aproximadamente 300 mililitros. Una primera corriente de reacción comprende 3.034 gramos de poliol B, 127 gramos de macrómero A, 9 gramos de 1,1-di-terc-amilperoxiciclohexano y 5 gramos de peroxi-2-etilhexanoato de amilo terciario. Una segunda corriente de reacción comprende 940 gramos de acrilonitrilo, 1.880 gramos de estireno y 423 gramos de 2-butanol. Las dos corrientes de reacción se alimentan al reactor continuo a través de un mezclador estático y el producto se produce y extrae continuamente. Los primeros 180 minutos de producto se recogen y se descartan, los últimos 20 minutos de producto se recogen y se separan por arrastre al vacío durante 30 minutos a 125°C a una presión de aproximadamente 1 mm de Hg. El poliol de injerto final comparativo tiene una viscosidad a 25°C de aproximadamente 12.800 mPa·s.

Preparación de un Poliol de Injerto Final mediante un Procedimiento Continuo de Acuerdo con la Presente Invención

El poliol de injerto final de acuerdo con la presente invención se prepara según se describe anteriormente para el poliol de injerto final comparativo con la excepción de que la cantidad de poliol B en la primera corriente se reduce hasta 2.835 gramos y 199 gramos del primer poliol de injerto, preparado según se describe anteriormente, se añaden a la primera corriente de reacción. Esto proporciona una cantidad de aproximadamente 7% en peso del primer poliol de injerto basado en el peso de los monómeros. Las condiciones de reacción son idénticas a las descritas anteriormente para el poliol de injerto final comparativo. Según se analiza con respecto al poliol de injerto final comparativo, el contenido de sólidos puede variarse como es conocido por los expertos normales en la técnica.

Usando el presente método para formar el poliol de injerto final, la formación de incrustaciones del sistema de reactor continuo se redujo a la mitad, lo que significa que la reacción podía estar en marcha durante al menos dos veces más tiempo antes de requerir una desconexión para la limpieza del sistema de reactor continuo.

Preparación de un Poliol de Injerto Final Comparativo mediante un Procedimiento Semicontinuo No de Acuerdo con la Presente Invención

La reacción se lleva a cabo en un reactor semicontinuo presurizado, de acero inoxidable, de 600 mililitros, bajo una atmósfera de nitrógeno. La temperatura de reacción es 135°C e incluye agitar a una velocidad de aproximadamente 300 rpm. El reactor se carga inicialmente con 9,5 gramos de macrómero A, 15,0 gramos del primer poliol de injerto preparado según se describe anteriormente, 32,0 gramos de 2-butanol, 96,0 gramos de poliol B, y se calienta hasta la temperatura de reacción. Se alimenta al reactor una primera corriente que comprende 70,0 gramos de acrilonitrilo y 140,0 gramos de estireno. Se alimenta adicionalmente al reactor una segunda corriente que comprende 120,0 gramos de poliol B, 0,4 gramos de peroxi-2-etilhexanoato de amilo terciario y 0,7 gramos de 1,1-di-terc-amilperoxiciclohexano. La corriente de monómeros se alimenta a lo largo de un período de tiempo de 180 minutos y la corriente que contiene el poliol B se alimenta a lo largo de un período de aproximadamente 190 minutos. Las corrientes se añaden a través de un mezclador estático y la reacción se continúa durante 30 minutos después de la terminación de la adición de las dos corrientes. Después de los 30 minutos adicionales de reacción, la mezcla se separa por arrastre al vacío durante 30 minutos a 125°C y aproximadamente 1 mm de Hg. Este poliol de injerto final

comparativo se prepara de un modo sustancialmente idéntico al poliol de injerto final de la presente invención, manteniendo la relación de reaccionantes sustancialmente igual y variando solo el tipo de reacción. El producto tiene una viscosidad a 25°C de aproximadamente 20.700 mPa·s, que está bastante por encima de la del poliol de injerto final preparado de acuerdo con la presente invención según se muestra en las figuras descritas posteriormente.

5 La Figura 1 es una fotomicrografía de microscopio electrónico de barrido de un poliol de injerto comparativo preparado según se describe anteriormente. Puede observarse que las partículas son de conformación muy irregular y que se producen partículas muy grandes conformadas irregularmente además de partículas más pequeñas. A modo de contraste, la Figura 2 es una fotomicrografía de microscopio electrónico de barrido de un poliol de injerto final preparado de acuerdo con la presente invención según se describe anteriormente. Las partículas tienen una conformación externa esférica muy uniforme y la distribución del tamaño de partícula se muestra más estrecha que en el poliol de injerto comparativo elaborado mediante el procedimiento continuo. El poliol de injerto final preparado de acuerdo con la presente invención no contiene las partículas muy grandes conformadas irregularmente mostradas en la Figura 1. Se cree que las partículas muy grandes mostradas en la Figura 1 son responsables de la formación de incrustaciones en el reactor continuo, requiriendo así la desconexión del reactor continuo para la limpieza.

En la Figura 3, el efecto de la temperatura de reacción sobre la viscosidad del poliol de injerto final comparativo se muestra en 10. El poliol de injerto final comparativo es extremadamente sensible a la temperatura de reacción y su viscosidad varía de aproximadamente 30.000 mPa·s a 14.000 mPa·s a lo largo de un cambio de temperatura de reacción de solo 3°C desde 131°C hasta 134°C. A modo de contraste, la viscosidad del poliol de injerto final preparado de acuerdo con la presente invención, mostrada en 20 en la Figura 3, no se altera por un cambio en la temperatura de reacción a lo largo del intervalo de 131°C a 137°C y tiene una viscosidad constante y muy inferior de aproximadamente 12.000 mPa·s.

En la Figura 4, el efecto del contenido de sólidos sobre la viscosidad del producto final para el poliol de injerto final comparativo se muestra en 30 y para un poliol de injerto final preparado de acuerdo con la presente invención en 40. El poliol de injerto final preparado de acuerdo con la presente invención siempre tiene una viscosidad muy inferior, inferior en una cantidad de aproximadamente 3.000 mPa·s.

En la Figura 5, la distribución del tamaño de partícula del poliol de injerto final comparativo, preparado según se describe anteriormente, se muestra en 50. La distribución del tamaño de partícula del poliol de injerto final preparado de acuerdo con la presente invención, y descrito anteriormente, se muestra en 60. La conformación de las dos curvas es similar, sin embargo, el poliol de injerto final de acuerdo con la presente invención en 60 tiene una distribución del tamaño algo más estrecha con un valor del pico similar de aproximadamente 1,05 micras. En la Figura 6, la distribución del tamaño de partícula de un poliol de injerto final comparativo preparado en un procedimiento semicontinuo se muestra en 70. Para comparación, la distribución del tamaño de partícula del poliol de injerto final preparado de acuerdo con la presente invención se muestra en 80 en la Figura 6. La distribución de tamaño es mucho mayor para el poliol de injerto final preparado de acuerdo con la presente invención. El poliol de injerto final comparativo preparado mediante el procedimiento semicontinuo en 70 tiene su pico principal por debajo de aproximadamente 0,25 micras con un segundo pico en aproximadamente 1,05 micras. El poliol de injerto final comparativo en 70 no tiene virtualmente partículas mayores de aproximadamente 2,45 micras. A modo de contraste, el poliol de injerto final de acuerdo con la presente invención en 80 tiene su pico secundario por debajo de aproximadamente 0,25 micras con su pico principal en aproximadamente 1,05 micras y un número significativo de partículas mayores de aproximadamente 2,45 micras.

La invención precedente se ha descrito de acuerdo con los patrones legales pertinentes, así la descripción es de naturaleza ejemplar en lugar de limitativa. Variaciones y modificaciones de la realización divulgada pueden resultar evidentes para los expertos en la técnica y entran dentro del alcance de la invención. De acuerdo con esto, el alcance de protección legal proporcionado a esta invención sólo puede determinarse al estudiar las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método continuo para la formación de un poliol de injerto final que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar una primera corriente de reacción que comprende un primer poliol de injerto que tiene un contenido de polímero vinílico de 3 a 20 por ciento en peso, un poliol portador, un macrómero que tiene insaturación inducida y al menos un iniciador de la polimerización por radicales libres;
 - b) proporcionar una segunda corriente de reacción que comprende al menos dos monómeros etilénicamente insaturados y un moderador de la reacción; y
 - c) combinar la primera corriente de reacción con la segunda corriente de reacción en un reactor continuo y formar continuamente un poliol de injerto final que tiene un nivel de sólidos de 30 a 70 por ciento en peso.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa a) comprende proporcionar el primer poliol de injerto en un nivel de 1 a 20 por ciento en peso basado en el peso total de los al menos dos monómeros etilénicamente insaturados.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera corriente de reacción comprende una mezcla de al menos dos iniciadores de la polimerización por radicales libres.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende proporcionar una mezcla de 1,1-di-terc-amilperoxociclohexano y peroxi-2-etilhexanoato de amilo terciario como los al menos dos iniciadores de la polimerización por radicales libres.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el poliol de injerto final tiene un nivel de sólidos de 30 a 50 por ciento en peso.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa a) comprende proporcionar un macrómero que es al menos uno de un poliol modificado con fumarato, uno modificado con ácido maleico, uno modificado con anhídrido maleico o uno modificado con isocianato de 1,1-dimetil-meta-isopropenilbencilo.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende proporcionar a macrómero que tiene un nivel de insaturación inducida de 0,1 a 1,0 moles de insaturación por mol de macrómero.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende la etapa adicional de formar el macrómero al hacer reaccionar un poliol iniciado con hidrolizado de almidón hidrogenado con un compuesto orgánico que tiene tanto insaturación etilénica como un grupo que es reactivo con un grupo que contiene hidrógeno activo.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende proporcionar un macrómero que tiene un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 daltons.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende proporcionar un macrómero que tiene una funcionalidad de al menos tres.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende proporcionar el macrómero en una cantidad de 2 a 10 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa b) comprende proporcionar una mezcla de acrilonitrilo y estireno como los al menos dos monómeros etilénicamente insaturados.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que en la etapa b) el acrilonitrilo comprende de 20 a 80 por ciento en peso de la mezcla monómeros etilénicamente insaturados y el estireno comprende el resto del monómero.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa b) comprende proporcionar el moderador de la reacción en una cantidad de 0,5 a 25 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros.
15. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa b) comprende proporcionar 2-butanol, isopropanol o una mezcla de los mismos como el moderador de la reacción.
16. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de hacer reaccionar al menos dos monómeros etilénicamente insaturados, un poliol portador, al menos un iniciador de la polimerización por radicales libres y un macrómero que tiene insaturación inducida para formar el primer poliol de injerto.

17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, que comprende formar el primer poliol de injerto en un reactor de tipo discontinuo.
18. El método de acuerdo con la reivindicación 16, que comprende proporcionar un macrómero que es al menos uno de un poliol modificado con fumarato, uno modificado con ácido maleico, uno modificado con anhídrido maleico o uno modificado con isocianato de 1,1-dimetil-meta-isopropenilbencilo para formar el primer poliol de injerto.
19. El método de acuerdo con la reivindicación 16, que comprende proporcionar el macrómero que tiene insaturación inducida usado para formar el primer poliol de injerto en un nivel de 50 a 500% en peso basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer poliol de injerto.
20. Un poliol de injerto final elaborado mediante un procedimiento continuo de acuerdo con la reivindicación 1 y que tiene un nivel de sólidos de 30 a 70 por ciento en peso, comprendiendo dicho poliol de injerto final el producto de reacción de al menos dos monómeros etilénicamente insaturados, un moderador de la reacción y un macrómero que tiene insaturación inducida en presencia de un poliol portador, un primer poliol de injerto que tiene un contenido de polímero vinílico de 3 a 20 por ciento en peso y al menos un iniciador de la polimerización por radicales libres.
21. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dichos al menos dos monómeros etilénicamente insaturados comprenden una mezcla de acrilonitrilo y estireno.
22. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 21, en el que dicho acrilonitrilo comprende de 20 a 80 por ciento en peso de dicha mezcla de acrilonitrilo y estireno y dicho estireno comprende el resto.
23. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho primer poliol de injerto está presente en una cantidad de 1 a 20 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros.
24. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho macrómero usado para formar dicho poliol de injerto final es al menos uno de un poliol modificado con fumarato, uno modificado con ácido maleico, uno modificado con anhídrido maleico o uno modificado con isocianato de 1,1-dimetil-meta-isopropenilbencilo.
25. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho macrómero tiene un nivel de insaturación inducida de 0,1 a 1,0 moles de insaturación por mol de macrómero.
26. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho macrómero comprende el producto de reacción de un poliol iniciado con hidrolizado de almidón hidrogenado con un compuesto orgánico que tiene tanto insaturación etilénica como un grupo que es reactivo con un grupo que contiene hidrógeno activo.
27. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho macrómero tiene un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 daltons.
28. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho macrómero tiene una funcionalidad de al menos tres.
29. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho macrómero está presente en una cantidad de 2 a 10 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros.
30. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho moderador de la reacción está presente en una cantidad de 0,5 a 25 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros.
31. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho moderador de la reacción comprende 2-butanol, isopropanol o una mezcla de los mismos.
32. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho al menos un iniciador de la polimerización por radicales libres comprende 1,1-di-terc-amilperoxiciclohexano, peroxi-2-etilhexanoato de amilo terciario o mezclas de los mismos.
33. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho primer poliol de injerto comprende el producto de reacción de al menos dos monómeros etilénicamente insaturados, un poliol portador, al menos un iniciador de la polimerización por radicales libres y un macrómero que tiene insaturación inducida.
34. Un poliol de injerto de acuerdo con la reivindicación 33, en el que dicho primer poliol de injerto se forma en un reactor de tipo discontinuo.

35. Un polirol de injerto de acuerdo con la reivindicación 33, en el que dicho macrómero usado para formar dicho primer polirol de injerto es al menos uno de un polirol modificado con fumarato, uno modificado con ácido maleico, uno modificado con anhídrido maleico o uno modificado con isocianato de 1,1-dimetil-meta-isopropenilbencilo.

5 36. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polirol de injerto final tiene un nivel de sólidos de 30 a 50 por ciento en peso.

FIG.1

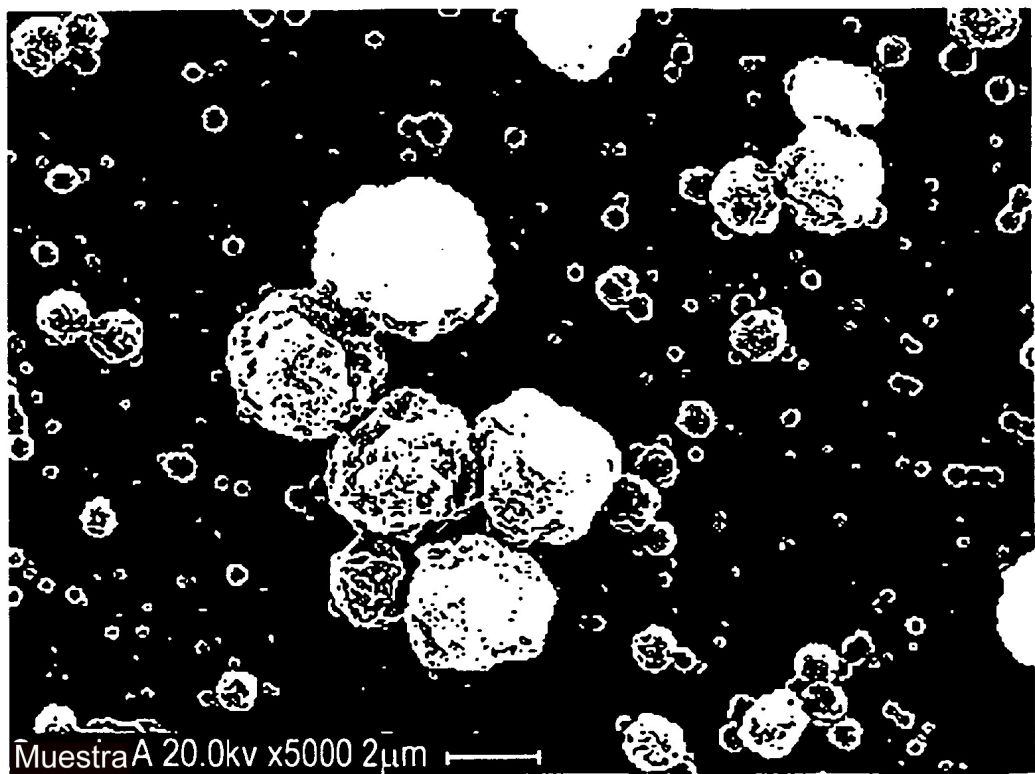


FIG.2

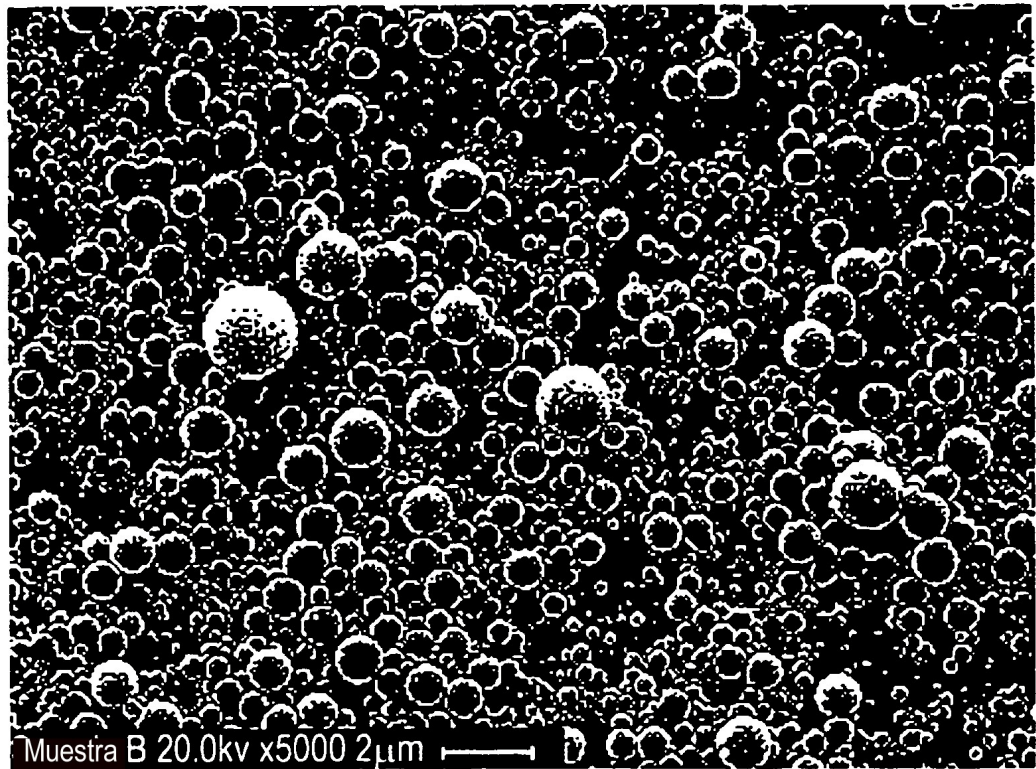


FIG.3

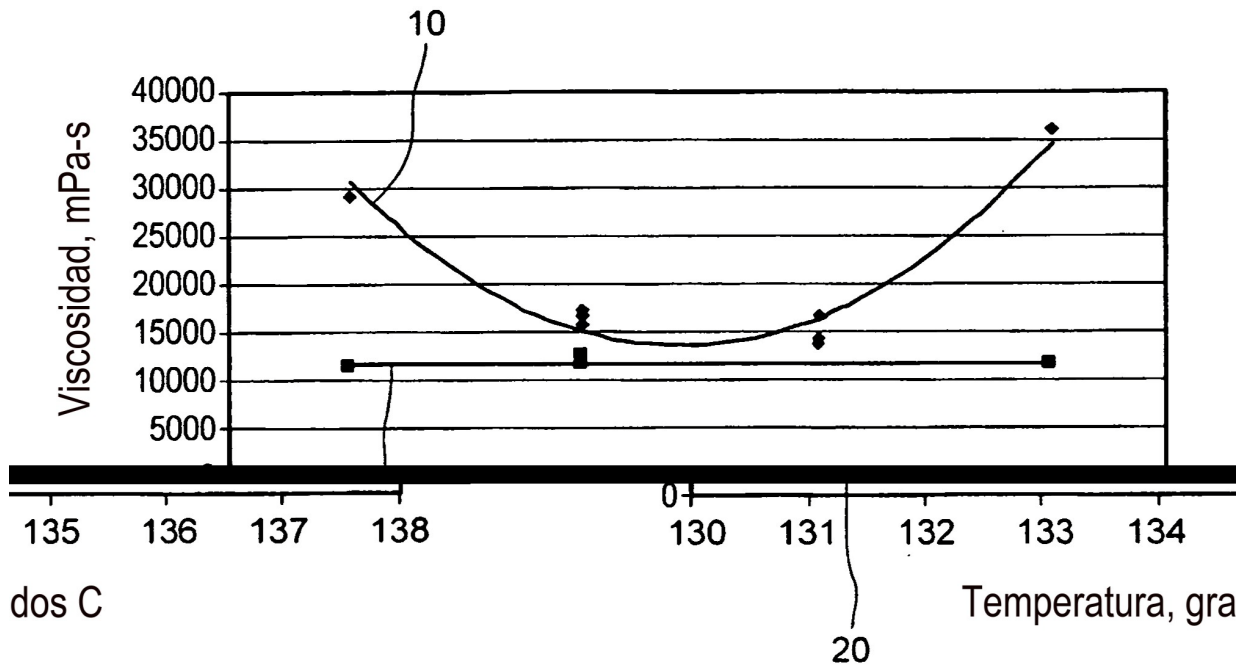


FIG.4

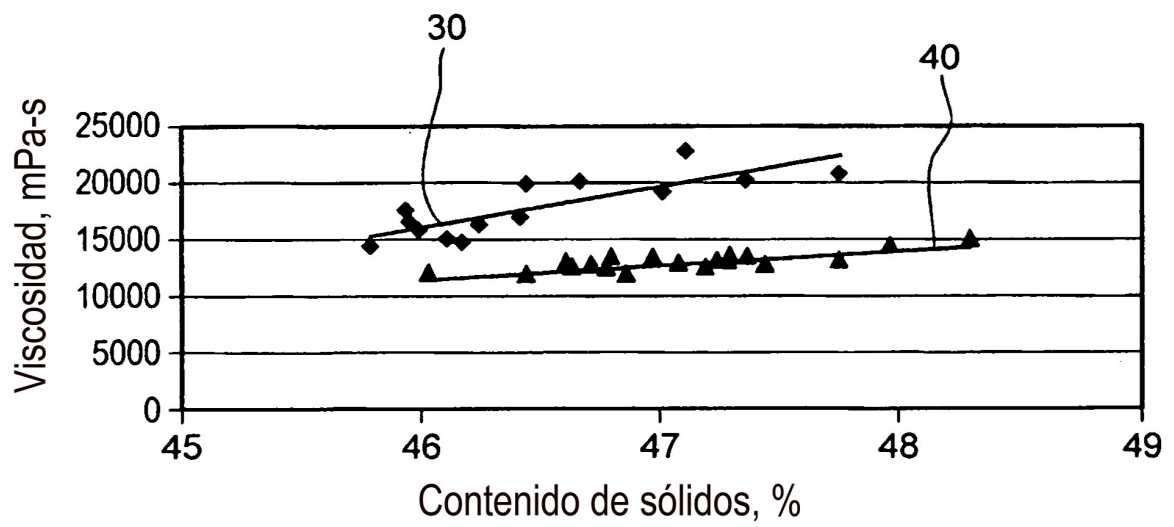


FIG.5

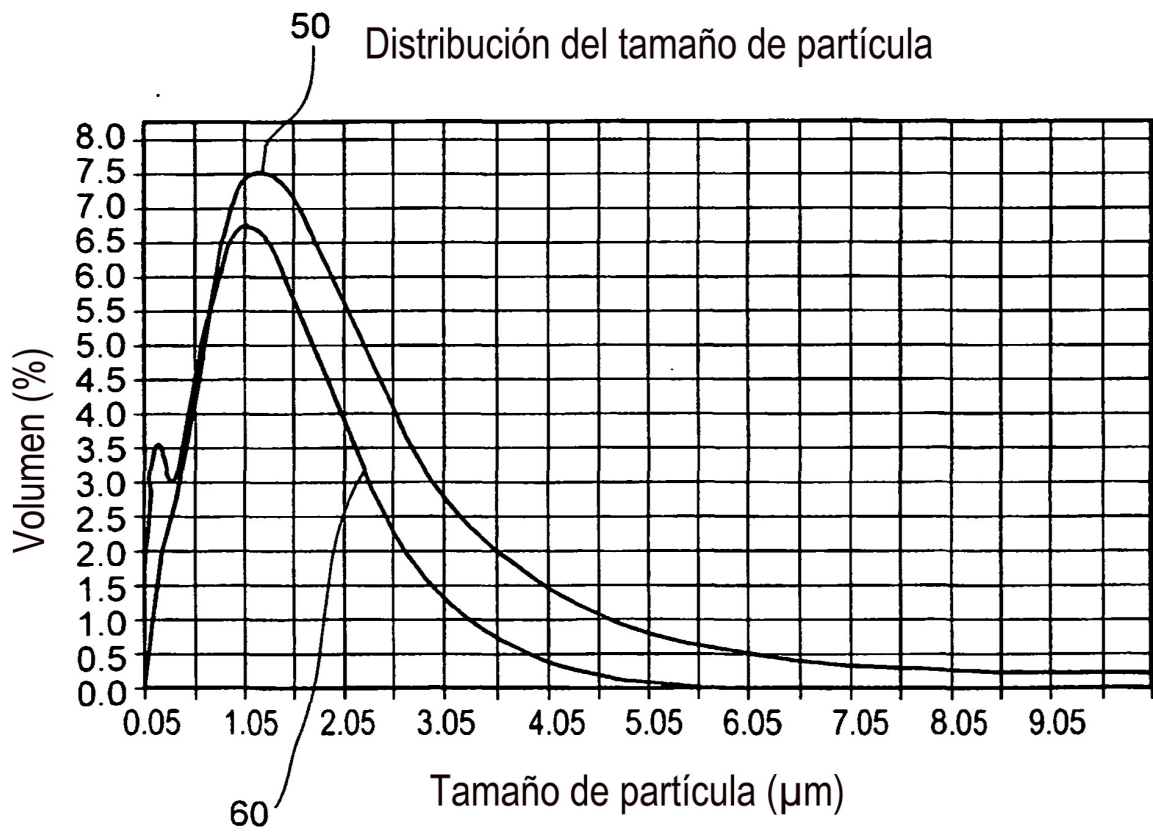


FIG.6

