

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 975**

51 Int. Cl.:

C08G 18/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2012 E 12719545 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2707409**

54 Título: **Proceso de polimerización de estabilizador y proceso para la preparación de polioles poliméricos**

30 Prioridad:

12.05.2011 US 201161485265 P

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

30.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PETTON, LIONEL;
VAN DER WAL, HANNO, R.;
VAN DAMME, FREDDY;
MES, EDWIN;
DU PREZ, FILLIP, E.;
VERBRUGGHE, SAM y
MASY, JEAN-PAUL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 534 975 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

Proceso de polimerización de estabilizador y proceso para la preparación de polioles poliméricos

La presente invención se refiere a métodos de preparación de dispersiones de partículas poliméricas en un poliol y a métodos de preparación de estabilizadores útiles en dichas dispersiones.

5 Los "polioles poliméricos" (en ocasiones denominados como "polioles copoliméricos") se usan ampliamente como materias primas en la fabricación de espuma de poliuretano flexible, y otros productos de poliuretano. Tienen una fase continua formada por uno o más compuestos que tienen grupos hidroxilo múltiples (es decir, un "poliol") en el cual se dispersa otro polímero en forma de partículas pequeñas. Las partículas poliméricas dispersadas contribuyen a formar células abiertas y a aumentar la carga portante de espuma de poliuretano que se prepara con el poliol polimérico.

10 El modo convencional de fabricación de polioles poliméricos es por medio de polimerización del polímero de fase dispersa directamente dentro de la fase de poliol continua (polimerización "in situ").

15 Con frecuencia, los copolímeros de estireno-acrilonitrilo forman la fase dispersa de estos productos de poliol poliméricos. El amplio uso de copolímeros de estireno-acrilonitrilo se debe a diversos factores. Las partículas de estireno-acrilonitrilo tienen propiedades mecánicas y térmicas apropiadas. Estireno y acrilonitrilo copolimerizan de forma sencilla en una polimerización por radicales libres a temperaturas y presiones moderadas, y de este modo se polimerizan de forma sencilla dentro de una fase de poliol líquida. Se entiende que acrilonitrilo se injerta en el poliol durante el proceso de polimerización. Se piensa que este injerto es importante en la formación de una dispersión estable. Aunque se pueden formar partículas de homopolímero de estireno en una fase de poliol, los polioles poliméricos resultantes tienden a tener una pobre estabilidad.

20 La estabilidad es una característica importante de los polioles poliméricos. La fase dispersada debe permanecer distribuida dentro de la fase de poliol durante períodos largos a medida que el poliol polimérico se almacena, transporta y usa. Además, los productos de poliol polimérico con frecuencia experimentan oscilaciones largas de temperatura durante el almacenamiento y el transporte, y deben permanecer estables a lo largo de todo el intervalo de temperaturas. Si la dispersión es inestable, parte o la totalidad de la fase polimérica dispersada puede sedimentar. Esto conduce a la obstrucción del equipo de transporte, almacenamiento y procesado, inconsistencias en el producto de poliol polimérico e inconsistencias en los poliuretanos formados a partir del poliol polimérico.

25 La estabilidad se mejora a través del uso de estabilizadores. Los estabilizadores útiles se encuentran dentro de dos tipos principales. Un tipo es un compuesto de poliol en el que uno o más grupos hidroxilo tienen un bloqueo terminal de un grupo que contiene una insaturación polimerizable. Normalmente, el compuesto de poliol contiene cadenas largas (que tienen pesos de, por ejemplo, 200 a 12.000 g/mol o más) que son altamente solubles en la fase continua del poliol polimérico. Este tipo de estabilizador copolimeriza con estireno y acrilonitrilo y, al hacerlo, introduce restos solubles de poliol en las partículas copoliméricas. Estos restos solubles de poliol conducen a una estabilidad de partículas mejorada. En el caso normal, en el que la fase de poliol es un poli(poliol de éter), estos restos solubles de poliol son normalmente cadenas de poliéter. Ejemplos de estabilizadores de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos USP 4.513.124, USP 4.588.830, USP 4.640.935 y USP 5.854.386.

30 Un segundo tipo de estabilizador es un estabilizador polimérico que tiene grupos colgantes de cadena larga que son solubles en la fase continua. De nuevo, los grupos colgantes son normalmente cadenas de poliéter que tienen pesos de 200 a 12.000 o más, en el caso normal en el que la fase de poliol es un poli(poliol de éter). Se puede formar el estabilizador polimérico por medio de homopolimerización de un compuesto de poliol con bloqueo terminal que contiene insaturación polimerizable, o, más comúnmente, por medio de copolimerización de dicho compuesto de poliol con terminación con uno o más de otros monómeros insaturados. Normalmente, los estabilizadores poliméricos tienen pesos moleculares dentro del intervalo de 30.000 a varios cientos de miles de gramos/mol, y pueden contener de 1 a 20 o más cadenas colgantes que sean solubles en la fase de poliol de la dispersión. Los estabilizadores poliméricos de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos USP 4.745.153, USP 5.081.180, USP 6.613.827, EP 1 675 885 y WO 2909/155427.

35 El segundo tipo de estabilizadores poliméricos con frecuencia viene representado por tener estructuras de "peine", en las que la cadena polimérica formada por medio de polimerización o copolimerización de los grupos insaturados forman una cadena principal y los grupos poliéter colgantes de cadena larga forman los "dientes" del peine. Si los grupos colgantes de cadena larga son ramificados, como se describe en el documento WO 2009/155427, se puede visualizar el estabilizador polimérico en forma de una estructura idealizada como se muestra en la Figura 1. No obstante, la actual estructura de estabilizador polimérico tiende a desviarse de forma bastante significativa de las estructuras teóricas. Los estabilizadores poliméricos tienden a tener polidispersidades elevadas, y contienen fracciones grandes de moléculas en las cuales existen pocos o ninguno de los grupos colgantes deseados.

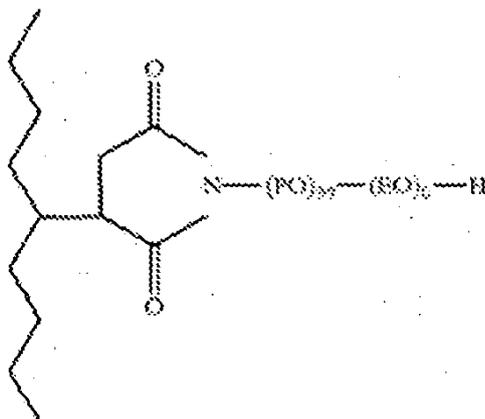
50 Recientemente, se han producido intentos para fabricar polioles poliméricos a través de un proceso de dispersión mecánica en lugar del método convencional de polimerización *in situ*. Dicho enfoque se describe, por ejemplo, en los documentos USP 6.613.827 y WO 2009/155427. En el enfoque de dispersión mecánica, se polimeriza por separado

el polímero de fase dispersa, y se dispersa en la fase de polioliol por medio de fusión del polímero y mezcla del polímero fundido con el polioliol en condiciones de alta cizalladura para romper el polímero fundido para dar lugar a gotas finas que posteriormente se enfrían para formar las partículas de la fase dispersa.

5 Potencialmente, el enfoque de dispersión mecánica ofrece varias ventajas con respecto al proceso de polimerización *in situ*. El proceso de polimerización *in situ* tiende a formar una fracción significativa de especies oligoméricas de bajo peso molecular que se solubilizan en la fase de polioliol. Estos oligómeros aumentan la viscosidad del producto, lo cual puede conducir a problemas de manipulación y mezcla cuando se usa el polioliol polimérico. Con frecuencia, los productos formados por medio de polimerización *in situ* contienen volátiles tales como monómeros residuales y productos de descomposición de iniciadores por radicales libres y/o agentes de transferencia de cadena que se usan en la polimerización. La presencia de estos materiales requiere la realización de etapas de separación adicionales para la retirada de las mismas, lo cual aumenta el coste de producción. No obstante, los materiales volátiles residuales tienden a permanecer en el producto, contribuyendo a problemas de olor y de otro tipo. Un proceso de dispersión mecánica permite evitar la introducción de dichos oligómeros y materias volátiles en la dispersión. Otra ventaja potencial del proceso de dispersión mecánica es que el peso molecular del polímero dispersado se fija a través de la selección de los materiales de partida. Se puede reducir potencialmente el coste de fabricación debido a que se puede producir el polímero de la fase dispersa de forma no costosa por medio de un proceso de polimerización en disolución o en masa a gran escala.

10 Todavía existe el problema de la formación de una dispersión estable. El problema se exagera bastante debido a que el proceso de dispersión mecánica no presenta una oportunidad para que tenga lugar el injerto entre el polímero de fase dispersa y la fase de polioliol, como sucede de forma normal durante una polimerización *in situ*. Adicionalmente, el mecanismo de dispersión es diferente, tal y como son las demandas del estabilizador. En una dispersión mecánica, las moléculas de estabilizador deben encontrar de forma rápida la posición sobre la superficie de las gotas poliméricas de la fase dispersa a medida que se forman, y facilitar la estabilización inicial de las gotas de polímero fundido así como también la estabilización a largo plazo de la dispersión producto. Esta estabilización inicial debe tener lugar en cuestión de segundos en cualquier proceso práctico de dispersión mecánica. La estabilización inicial eficaz produce partículas de fase dispersa pequeñas que, a su vez, conducen a una estabilidad superior a largo plazo, debido a una masa menor y una proporción de área con respecto a peso más elevada de las partículas individuales. La estabilización eficaz también conduce a bajas viscosidades de producto.

15 Debido a que no hay oportunidad para la polimerización en el proceso de dispersión mecánica, los estabilizadores en este caso han sido de tipo polimérico. El documento USP 6.613.327 describe un estabilizador formado en la reacción de un polioliol de monoamina con una cera de polietileno funcionalizada con anhídrido maleico. La estructura de este estabilizador se proporciona a continuación:



20 El documento WO 2009/155427 describe estabilizadores que son un copolímero de (1) de 10 a 70 % en peso de un polioliol ramificado que tiene un peso molecular de 4000 a 20.000, de 0,2 a aproximadamente 1,2 de grupos etilénicamente insaturados polimerizables por molécula y de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 grupos hidroxilo por molécula con (2) de 30 a 90 % en peso de estireno o una mezcla de estireno y uno o más de otros monómeros de bajo peso molecular. Los estabilizadores copoliméricos se preparan en un proceso de polimerización por radicales libres. Estos estabilizadores tienen en teoría estructuras que se muestran en la Figura 1, pero en la realidad los estabilizadores obtenidos de esta forma tienen una gran variabilidad en sus estructuras, y contienen fracciones grandes de polímeros que no tienen grupos de poliéter colgantes. Los polímeros que carecen de grupos de poliéter colgantes son ineficaces como estabilizadores de dispersión.

25 Lo que resulta deseable es un estabilizador que estabiliza de manera más eficaz una dispersión de partículas poliméricas en una fase de poliéter, para generar un producto de baja viscosidad que tienen partículas pequeñas dispersadas. Resulta especialmente deseable que el estabilizador funcione bien en un proceso de dispersión

mecánica para producir una dispersión que tenga buena estabilidad, un tamaño de partícula pequeño y una baja viscosidad de producto.

En un aspecto, la presente invención es un proceso para preparar un poliol polimérico, que comprende formar una dispersión de partículas poliméricas sólidas en presencia de una fase de poliol líquido continua y un copolímero de estabilizador producido por medio de copolimerización de un poliéter insaturado que tiene un peso molecular de 2000 a 20.000 y de 0,2 a aproximadamente 1 grupo insaturado polimerizable por molécula, con uno o más monómeros insaturados de bajo peso molecular copolimerizables en una polimerización de radicales controlada, para formar un copolímero de estabilizador que tiene un peso molecular medio expresado en número de 30.000 a 500.000 y un media de 1 a 20 cadenas de poliéter colgantes por molécula.

En este proceso, el polímero de estabilizador o el copolímero facilitan la generación de productos de poliol polimérico que tienen viscosidades bajas y, de manera deseable, partículas pequeñas de fase dispersada. Se piensa que los resultados excelentes obtenidos por medio del presente proceso se deben en parte a las bajas polidispersidades y las composiciones relativamente homogéneas de los estabilizadores, en comparación con los estabilizadores anteriores formados por medio de un proceso convencional de radicales libres, formándose menos materiales poliméricos que se encuentran desprovistos de cadenas de poliéter colgantes.

Los copolímeros de estabilizador producidos en la polimerización controlada con mediación de radicales pueden tener diversas estructuras, incluyendo una estructura de copolímero de injertado con forma de estrella tal como se muestra en la Figura 1 o una estructura de "peine" tal como se muestra en la Figura 2. En realizaciones preferidas, el estabilizador tiene una estructura de "cepillo de dientes" como se muestra en la Figura 3 o una estructura de "árbol de palma" como se muestra en la Figura 4. Un estabilizador que tiene una estructura de cepillo de dientes o de palmera es un copolímero de bloques que incluye un primer bloque que tiene un peso molecular de al menos 18.000, y preferentemente hasta 400.000, que está desprovisto de grupos de poliéter colgantes. El copolímero de bloques también incluye un segundo bloque que es un homopolímero de un poliéter insaturado que tiene un peso molecular de 2000 a 20.000 y de 0,2 a aproximadamente 1,0 de grupos insaturados polimerizables o un copolímero de poliéter insaturado con uno o más monómeros insaturados copolimerizables de peso molecular bajo. El segundo bloque contiene de 2 a 20 grupos de poliéter colgante que tiene cada uno un peso molecular de 2000 a 20.000.

En algunas realizaciones, la dispersión se forma en un proceso de dispersión en masa fundida que incluye las etapas de (a) mezclar el polímero termoplástico fundido con el poliol líquido en presencia del estabilizador en condiciones suficientes para dispersar el polímero termoplástico fundido en forma de gotas dentro de una fase continua de poliol líquido y (b) enfriar las gotas poliméricas dispersadas en el poliol para solidificar las gotas poliméricas y formar el poliol polimérico. En otras realizaciones, la dispersión se forma en un proceso de polimerización *in situ* que incluye las etapas de polimerizar uno o más monómeros de peso molecular bajo en presencia de una fase de poliol continua y el estabilizador en condiciones tales que el(los) monómero(s) de peso molecular bajo polimeriza(n) para formar partículas poliméricas dispersadas en la fase de poliol continua.

En algunas realizaciones, la invención es un proceso para preparar un poliol polimérico que comprende formar una dispersión de partículas poliméricas sólidas en presencia de una fase de poliol líquida y un copolímero de bloques de estabilizador que tiene un primer bloque que tiene un peso molecular de al menos 18.000 que está desprovisto de grupos poliéter colgantes y un segundo bloque que es un homopolímero de un poliéter insaturado lineal o ramificado que tiene un peso molecular de 2000 a 20.000 y de 0,2 a aproximadamente 1 grupo insaturado polimerizable por molécula o un copolímero de dicho poliéter insaturado con uno o más monómeros copolimerizables insaturados de bajo peso molecular, conteniendo el segundo bloque de 2 a 20 grupos de poliéter colgantes lineales o ramificados que tienen cada uno un peso molecular de 2000 a 20.000.

La invención también es un poliol polimérico que comprende una fase de poliol continua, una fase dispersa de partículas poliméricas y un copolímero de estabilizador, produciéndose el poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de los aspectos anteriormente mencionados o realizaciones de la invención.

La Figura 1 es una representación de la estructura de un estabilizador "injertado con forma de estrella".

La Figura 2 es una representación de la estructura de un estabilizador de "peine".

La Figura 3 es una representación de la estructura de un estabilizador de "cepillo de dientes".

La Figura 4 es una representación de la estructura de un estabilizador de "palmera".

El estabilizador es un copolímero de un poliéter con uno o más monómeros de bajo peso molecular. El poliéter insaturado se caracteriza por tener un peso molecular de 2000 a 12.000, preferentemente de al menos 4000. Los pesos moleculares de poliéter se determinan de manera apropiada por medio de métodos de análisis de grupos terminales tal como ATDM D4274-11. Este polímero contiene al menos 1, preferentemente hasta aproximadamente 8, grupos hidroxilo por molécula y al menos un grupo insaturado polimerizable por molécula. Preferentemente, el

poliéter insaturado no contiene, de media, más que 1 grupo insaturado polimerizable por molécula. Por "grupo insaturado", se entiende un enlace doble carbono-carbono o triple, tal como vinilo o un grupo vinilo sustituido.

Se puede preparar el poliéter insaturado por medio de cualquiera de los métodos principales. Generalmente, se puede describir un método como la formación de un poliéter lineal o ramificado que tiene un peso molecular de 2000 a 20.000 y de 1 a 9, preferentemente de 2 a 9 grupos hidroxilo por molécula, y "bloquear en posición terminal" uno o más de los grupos hidroxilo con un agente de bloqueo terminal insaturado. El agente de bloqueo terminal incluye, además de la insaturación polimerizable, un grupo funcional que pueda reaccionar con un grupo hidroxilo del poliéter (o ión de alcóxido correspondiente) para formar un enlace covalente con el poliéter. El agente de bloqueo terminal puede ser por ejemplo, un compuesto de isocianato etilénicamente insaturado tal como 2-isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato (TMI) o isocianatometilmetacrilato (IEM), un haluro etilénicamente insaturado tal como cloruro de vinilo y bencilo, y un siloxano etilénicamente insaturado tal como viniltrimetoxisilano, o un compuesto de epóxido etilénicamente insaturado.

Preferentemente, se hace reaccionar el agente de bloqueo terminal y el poliéter de partida con una proporción de aproximadamente 0,05 a 1,0 moles, preferentemente de 0,25 a 0,9 moles, más preferentemente de 0,4 a 0,8 moles, de agente de bloqueo terminal por mol de poliéter de partida. Niveles de bloqueo terminal más elevados pueden conducir a la formación de números significativos de moléculas que tienen dos o más grupos insaturados polimerizables que, a su vez, pueden conducir a reticulación cuando se polimeriza posteriormente el poliéter insaturado para formar un estabilizador. Cantidades más bajas de agente de bloqueo terminal conducen a una proporción excesivamente grande de moléculas de poliéter de partida que quedan sin bloqueo terminal alguno y, de este modo, son incapaces de polimerizar. El producto de la reacción de bloqueo terminal es un poliéter insaturado, lineal o ramificado, que en la mayoría de los casos se puede mezclar con cierta cantidad de especies sin bloqueo terminal que no contienen insaturación polimerizable. Las especies sin bloqueo terminal pueden constituir de 0 a 95, preferentemente de 0 a 70 y todavía más preferentemente de 0 a 30 por ciento en peso de la mezcla. También se puede formar una pequeña cantidad de especies que contienen dos o más grupos insaturados polimerizables. Normalmente, no es necesario separar las especies con bloqueo terminal sencillo de las especies sin bloqueo terminal o las especies que contienen más de un grupo de bloqueo terminal. Debido a que parte de los grupos hidroxilo se consumen en la reacción de bloqueo terminal, este producto contiene bastante menos grupos hidroxilo por molécula que el poliéter de partida. Se estima el número medio de grupos hidroxilo por molécula restando el número de moles del agente de bloqueo terminal por mol del poliéter de partida de la funcionalidad nominal del poliéter de partida.

Una ruta alternativa para la preparación del poliéter insaturado es someter a alcoxilación un compuesto etilénicamente insaturado que tiene grupos aptos para oxialquilación. Ejemplos de dichos compuestos etilénicamente insaturados incluyen alcoholes insaturados, tioles o aminas. Rutas sintéticas de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos USP 5.854.396 y en el documento EP 1 675 885 B1. Esta ruta se adapta mejor para producir poliéteres lineales, aunque es posible producir ramificación por medio de la inclusión de un agente de ramificación tal como glicidol en la reacción de alcoxilación. Generalmente, el agente de ramificación se introduce de manera temprana en la reacción de alcoxilación, y posteriormente se continúa la reacción de alcoxilación sin adición de más agente de ramificación. Esto produce ramificaciones de cadena larga en la parte de poliéter de la molécula.

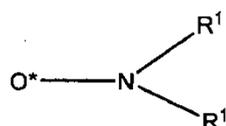
El poliéter insaturado, si es lineal, preferentemente tiene un peso molecular de 2000 a 15.000, y si es ramificado preferentemente tiene un peso molecular de 5000 a 16.000. Si es ramificado, el poliéter insaturado puede contener dos o más ramificaciones que tienen cada una un peso molecular de al menos 500, más preferentemente al menos 1000, y preferentemente hasta 6000, especialmente hasta 4000. El poliéter puede ser un polímero de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de tetrametileno, óxido de estireno u otro óxido de alquileo polimerizable, o un copolímero de cualesquiera dos o más de ellos. El poliéter insaturado puede contener uno o más grupos hidroxilo, y preferentemente contiene hasta ocho grupos hidroxilo.

El poliéter insaturado se copolimeriza con uno o más monómeros de bajo peso molecular para formar un copolímero de estabilizador. Un monómero de "bajo peso molecular", para los fines de la invención, es uno que tiene un peso molecular no mayor que 500, preferentemente no mayor que 150. El monómero de bajo peso molecular debería tener únicamente un grupo etilénicamente insaturado por molécula, para evitar la reticulación en el estabilizador. Un monómero preferido de bajo peso molecular es estireno, aunque otros monómeros vinil aromáticos tales como ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato y acrilonitrilo y similares resultan apropiados. La cantidad de monómero de bajo peso molecular puede variar desde, por ejemplo, 0,1 a 10 partes en peso por cada parte en peso de poliéter insaturado, y más preferentemente de 1 a 5 partes en peso por cada parte en peso de poliéter insaturado.

El poliéter insaturado en algunas realizaciones se polimeriza en una polimerización por radicales controlada. Una "polimerización por radicales controlada" es un proceso de polimerización por radicales libres caracterizado porque se establece un equilibrio dinámico entre los radicales que se propagan y las especies latentes, permitiendo que los radicales queden retenidos de forma reversible. Se conocen varios tipos de polimerizaciones por radicales controladas incluyendo, por ejemplo, polimerizaciones por radicales con mediación de cobalto (CMPR), polimerización con mediación de radicales libres estables (SFRMP) (incluyendo, por ejemplo, polimerización con

mediación de nitróxido (NMP)), polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP) y transferencia de cadena por fragmentación y adición de tipo reversible (RAFT). Procesos preferidos son los procesos RAFT y la polimerización con mediación de nitróxido.

5 Una polimerización con mediación de nitróxido, para los fines de la presente invención, es una polimerización por radicales llevada a cabo en presencia de un iniciador de radicales libres y radicales de nitróxido. El radical de nitróxido se caracteriza por tener un átomo de oxígeno unido de forma individual a un átomo de nitrógeno alifático secundario (es decir, un átomo de nitrógeno unido a dos átomos de carbono alifáticos además del oxígeno del nitróxido). Los radicales de nitróxido apropiados pueden venir representados por la estructura general I:

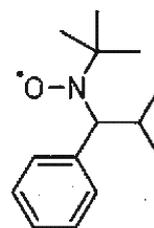
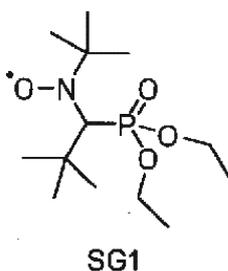
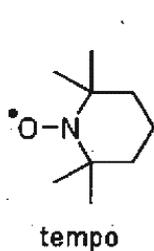


10 en la que cada grupo R^1 es de manera independiente un grupo alquilo o alquilo sustituido con la condición de que los grupos R^1 juntos puedan formar una estructura de anillo alifático que incluye el átomo de nitrógeno dentro de una estructura de anillo alifática.

15 Al menos uno de los grupos R^1 preferentemente está unido al átomo de nitrógeno a través de un átomo de carbono terciario (es decir, un átomo de carbono unido a otros tres átomos de carbono además del átomo de nitrógeno). Ambos grupos R^1 pueden estar unidos al átomo de nitrógeno a través de átomos de carbono terciarios.

Los grupos R^1 pueden contener varios grupos sustituyentes, incluyendo grupos arilo, hidroxilo, éter, nitrilo, ceto, fosfona, carboxi, amino y halógeno (especialmente flúor y/o cloro) y similares.

Muchos radicales de nitróxido útiles son estables y se pueden suministrar en forma de radical libre. Ejemplos de radicales de nitróxido apropiados incluyen, por ejemplo:

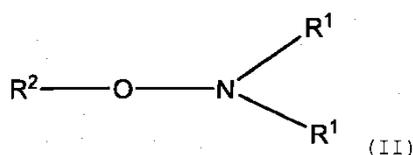


2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano-3-nitróxido

20 Radicales de nitróxido adicionales que se pueden usar incluyen los descritos por Hawker et al., "New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations", Chem. Rev. 2001, 101, 3661-3668..

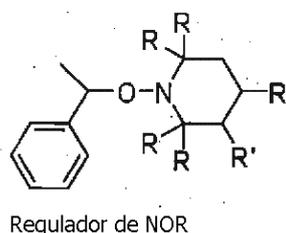
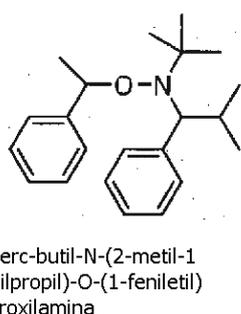
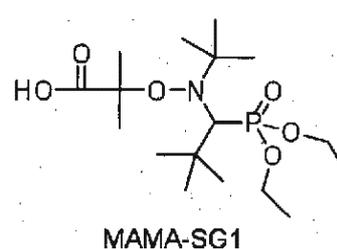
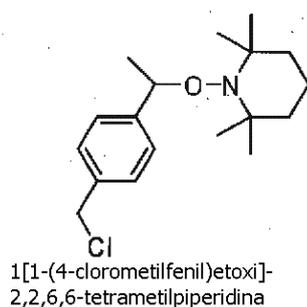
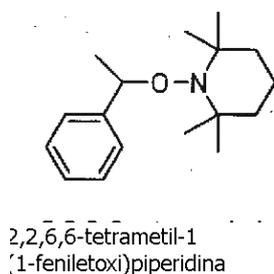
25 El proceso NMP se lleva a cabo en presencia de un iniciador de radicales libres además del radical de nitróxido. Iniciadores de radicales libres apropiados incluyen compuestos peroxi o compuesto azo que se descomponen o reaccionan en las condiciones de la reacción de polimerización para generar radicales. Los iniciadores de radicales libres preferidos deberían descomponer de forma rápida en condiciones de polimerización para producir radicales libres que se consumen totalmente en unos cinco minutos. Iniciadores apropiados de tipo peroxi incluyen peróxidos, perésteres, percarbonatos y similares. Ejemplos específicos de iniciadores de radicales libres incluyen azobis(isobutironitrilo), peroxidietilacetato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano y similares.

30 También se pueden usar determinadas alcoxiaminas que se disocian para formar radicales de nitróxido en las condiciones de la reacción de polimerización como fuente de radicales de nitróxido. Estos materiales también funcionan como iniciador de radicales libres. Alcoxiaminas apropiadas incluyen las representadas por medio de la estructura II:



35 en la que cada R^1 es de manera independiente como se describe con respecto a la estructura I, y R^2 es alquilo o alquilo sustituido. El grupo R^2 puede, en algunos casos, unirse al átomos de oxígeno del nitróxido a través de un

átomo de carbono terciario o un carbono alílico (es decir, un alfa a un grupo vinilo o vinilo sustituido). El grupo R^2 puede ser arilo sustituido. Ejemplos de compuestos de alcoxiamina que se pueden usar como fuente de radicales de nitróxido incluyen los que tienen las estructuras:



- 5 Otras alcoxiaminas apropiadas incluyen las descritas por Ma et al., *Chemical Engineering Society* 58 (2003) 1177-1190, y por Bartsch et al., *Macromol. Rapid Commun.* 2003, 24, 614.

Normalmente, el radical de nitróxido se proporciona en la polimerización en cantidades pequeñas tales como de 0,0005 a 0,1, preferentemente de 0,0001 a 0,01 moles de radical de nitróxido por cada mol de monómeros (incluyendo el poliéter insaturado y el(los) monómero(s) de bajo peso molecular). Generalmente, la cantidad de iniciador de radicales libres, si está presente, es de al menos 0,05, preferentemente al menos 0,1, y más preferentemente de al menos 0,5 moles o al menos 0,8 por cada mol de radical de nitróxido. Se pueden usar hasta 5 moles del iniciador de radicales libres por cada mol de radical de nitróxido, pero es preferible usar hasta 1,5 moles, más preferido usar hasta 1,1 moles y todavía más preferido usar hasta 1 mol del iniciador de radicales libres por cada mol de radical de nitróxido. Cuando la cantidad molar de iniciador de radicales libres excede la del radical de nitróxido, se tiende a obtener cinéticas más rápidas a costa de un menor control sobre la estructura de la molécula de estabilizador. Por el contrario, las cantidades molares de iniciador de radicales libres menores que el radical de nitróxido tienden a proporcionar cinéticas más lentas pero mejor control sobre la estructura del estabilizador. Con frecuencia, es preferible proporcionar cantidades molares aproximadamente iguales del iniciador de radicales libres y el radical de nitróxido.

- 20 Se lleva a cabo una polimerización RAFT en presencia de un compuesto de tiocarbonilto y un iniciador de radicales libres. Un compuesto de tiocarbonilto contiene al menos un grupo $-S-(C=S)-$. Ditióésteres, tiocarbamatos y xantatos son todos ejemplos de tipos apropiados de compuestos de tiocarbonilto. S-1-dodecil-S'-(α,α' -dimetil- α' -ácido acético)tritiocarbonato (DDMAT) es un ejemplo específico de compuesto apropiado de tiocarbonilto. Otros compuestos apropiados de tiocarbonilto se describen por parte de Baruneker et al., "Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives", *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 93-146.

La copolimerización del poliéter insaturado se puede llevar a cabo en masa, pero también se puede llevar a cabo como mezcla o dispersión en un vehículo. El vehículo puede constituir hasta 80 %, preferentemente desde aproximadamente 20 a 80 % y más preferentemente desde 50 hasta 80 % del peso combinado del vehículo y los monómeros. El material de vehículo puede incluir, por ejemplo, una parte sin bloqueo terminal del poliéter que se usa como material de partida para formar el poliéter insaturado, y/u otro poliéter. Como ya se ha mencionado, el poliéter insaturado puede contener cierta cantidad del poliéter de partida debido a un bloqueo terminal incompleto. De forma alternativa o adicional, se puede añadir más de este poliéter u otro poliéter durante la etapa de polimerización, para contribuir a reducir la viscosidad y/o someter a solvatación el copolímero de estabilizador. Si se usa otro poliéter como la totalidad o parte del vehículo, puede tener un peso equivalente de hidroxilo de 31 a 3.000 o más, y puede tener de 2 a 8 o más grupos hidroxilo por molécula. Debería ser miscible con el poliéter insaturado. Un material de vehículo de poliéter preferido (diferente del poliéter de partida) es un poli(poliéter de éter) que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 300 a 2.000.

De forma alternativa o adicional, el vehículo puede incluir uno o más compuestos de peso molecular bajo que tienen un peso molecular de aproximadamente 250 o menos, que no son poliéteres, y que son disolventes para el(los) monómero(s) de bajo peso molecular. Vehículos apropiados de este tipo incluyen hidrocarburos aromáticos tales como tolueno o xileno, hidrocarburos alifáticos tales como hexano, monoalcoholes tales como etanol e isopropanol y cetonas tales como acetona. Los disolventes preferidos para las polimerizaciones NMP tienen temperaturas de ebullición (a presión atmosférica) de al menos 100 °C, más preferentemente de al menos 120 °C.

Si se usa una especie que no es poliéter de bajo peso molecular como la totalidad o parte del vehículo, debería retirarse por adelantado, durante o después del tiempo en el que se usa el copolímero estabilizador para preparar el poliol polimérico. De manera similar, se pueden retirar los monómeros residuales y otros sub-productos de polimerización volátiles del polímero estabilizador o copolímero antes, durante o después de preparar el poliol polimérico. Estos materiales se pueden retirar sometiendo el polímero de estabilizador o el copolímero o el poliol polimérico a presiones reducidas y/o temperaturas elevadas, o por medio de varios métodos de separación.

La copolimerización se puede llevar a cabo a temperatura elevada tal como de 80 a 180 °C, y preferentemente de 110 a 150 °C. Las condiciones para la preparación de polimerizaciones por radicales libres controladas de monómeros etilénicamente insaturados se conocen bien en la técnica. Se continua la polimerización hasta que se obtiene un polímero que tiene un peso molecular como se ha descrito anteriormente. Con frecuencia, la conversión del poliéter insaturado es menor de 100 % y, por eso, el polímero o copolímero de estabilizador obtenido a partir de la polimerización normalmente contiene una cantidad de poliéter insaturado no polimerizado. Esta puede quedar en el estabilizador si se desea, cuando el copolímero de estabilizador se usa posteriormente para producir un poliol polimérico. Una ventaja de determinadas realizaciones de la presente invención es que la conversión del poliéter insaturado tiende a ser más elevada cuando se llevan a cabo polimerizaciones de radicales libres convencionales. Esto conduce a un producto que tiene menos poliéter insaturado monomérico residual y menor polidispersidad.

Se pueden llevar a cabo polimerizaciones de varias formas, que conducen a varias estructuras copoliméricas.

En algunas realizaciones, el poliéter insaturado se polimeriza de forma aleatoria con el(los) monómero(s) de bajo peso molecular. Se puede usar una polimerización aleatoria para producir polímeros que tengan estructuras como se muestra en las Figuras 1 y 2.

Volviendo a la Figura 1, el copolímero de estabilizador 1 incluye bloques 2 de monómero polimerizado de bajo peso molecular y cadenas 3 de poliéter colgante, que corresponden a puntos en los cuales el poliéter insaturado se ha incorporado a la cadena polimérica. Un copolímero de estabilizador del tipo ilustrado en la Figura 1 es un copolímero de uno o más monómero(s) de bajo peso molecular y un poliéter insaturado ramificado. Los bloques 2 pueden contener cada uno una unidad monomérica formada por medio de polimerización de un monómero de bajo peso molecular, o tantas como 10.000 o más unidades de dicho monómero. Los diversos bloques 2 pueden ser de diferente longitud. En la realización que se muestra en la Figura 1, se muestran tres cadenas 3 de poliéter colgante, pero pueden estar presentes desde una hasta 20 de dichas cadenas 3 de poliéter colgante. Generalmente, las cadenas 3 de poliéter colgante se distribuyen de forma aleatoria a lo largo de la longitud del copolímero de estabilizador 1, aunque puede existir cierto gradiente en la estructura. En la Figura 1, las cadenas colgantes 3 están ramificadas, viniendo indicadas algunas de las ramificaciones individuales por números de referencia 4. Preferentemente, las ramificaciones 4 tienen cada una un peso molecular de al menos 500, más preferentemente de al menos 1000, hasta aproximadamente 12.000, más preferentemente hasta aproximadamente 6000. El número de ramificaciones que se muestra en la Figura 1 se ha seleccionado de forma arbitraria con fines de la ilustración, y puede estar presente un número de ramificaciones menor o mayor. Las ramificaciones 4 ilustradas en la Figura 1 se muestran como que surgen en un punto individual o cerca del mismo. Esto tampoco es necesario, y la ramificación puede aparecer en cualquier número de puntos de cualquier cadena 3 de poliéter colgante. Las cadenas 3 de poliéter colgantes tienen pesos moleculares de al menos 200 hasta 20.000, y preferentemente de 4.000 a 16.000.

Si el poliéter insaturado es lineal, normalmente forma un copolímero aleatorio que tiene la estructura que viene representada en la Figura 2. En la Figura 2, el copolímero de estabilizador 21 incluyen bloques 22 de un monómero polimerizado de bajo peso molecular y cadenas 23 de poliéter colgante, que corresponden a puntos en los cuales se ha incorporado el poliéter insaturado en la cadena polimérica. Cada uno de los bloques 22 puede contener una unidad monomérica formada por medio de polimerización de un monómero de bajo peso molecular, o hasta 10.000 unidades de dicho monómero. Las diferentes bloques 22 puede ser de longitud diferente. Como se ha comentado anteriormente, se muestra un número arbitrario de cadenas 23 de poliéter colgante en la Figura 3. Pueden estar presentes de una a 20 de dichas cadenas 23 de poliéter colgante. Las cadenas 23 de poliéter colgante tienen pesos moleculares de al menos 2000 hasta 20.000, y preferentemente de 4.000 a 15.000.

La copolimerización se puede llevar a cabo a) primero por medio de polimerización de uno o más monómeros insaturados de bajo peso molecular según una polimerización por radicales controlada para formar un macro-iniciador polimérico en desarrollo que tiene un peso molecular de al menos 18.000 y preferentemente hasta 400.000 y posteriormente b) por medio de copolimerización del macro-iniciador polimérico en desarrollo en la etapa a) con el poliéter insaturado, o una mecla del poliéter insaturado y uno o más monómeros adicionales de bajo peso molecular. También se puede invertir el orden de las etapas a) y b) para formar el copolímero de estabilizador. Se puede usar

este método de copolimerización para preparar copolímeros de estabilizador de tipo "cepillo de dientes" tal como se muestra en la Figura 3 y estructuras de tipo "árbol de palma" tal como se muestra en la Figura 4.

Se miden los pesos moleculares del macro-iniciador, así como los pesos moleculares del estabilizador como un todo y de los otros polímeros, de manera apropiada por medio de cromatografía de permeabilidad de gel frente a un patrón de poliestireno.

Volviendo a la Figura 3, el copolímero 31 de estabilizador de tipo "cepillo de dientes" incluye un bloque 32, que representa un bloque que tiene un peso molecular de al menos 18.000, que está desprovisto de grupos poliéter colgantes. El bloque 32 tiene un peso molecular de hasta aproximadamente 400.000. El bloque 32 se forma en una primera etapa de polimerización en la cual se polimerizan uno o más monómeros de bajo peso molecular en una polimerización por radicales controlada en ausencia de un poliéter insaturado para producir un macro-iniciador en desarrollo. El bloque 35 contiene cadenas 33 de poliéter colgante, y también contiene unidades de repetición que no tienen dichas cadenas de poliéter colgante. El bloque 33 se forma por medio de copolimerización del poliéter insaturado con uno o más monómeros de bajo peso molecular en presencia de un macro-iniciador en desarrollo. En la realización mostrada, las cadenas 33 de poliéter colgante son lineales, pero también pueden ser ramificadas. Los pesos moleculares de las cadenas de poliéter colgantes son como se ha descrito anteriormente. Se muestra un número arbitrario de cadenas de poliéter colgantes en la Figura 3. Pueden estar presentes de 2 a 20 de dichas cadenas de poliéter colgante. El peso molecular del bloque 35 puede ser de 10.000 a 250.000.

En la Figura 4, un copolímero 41 de estabilizador de tipo "árbol de palma" incluye un bloque 42 que representa un bloque que tiene un peso molecular medio expresado en número de al menos 18.000 que está desprovisto de grupos de poliéter colgante. El bloque 42 puede tener un peso de hasta 400.000. El bloque 42 está formado en una primera etapa de polimerización en la cual se polimerizan uno o más monómeros de bajo peso molecular en una polimerización por radicales controlada en ausencia de un poliéter insaturado para producir un macro-iniciador en desarrollo. El bloque 45 contiene cadenas 43 de poliéter colgante. El bloque 43 se forma por medio de homopolimerización del poliéter insaturado en presencia de un macro-iniciador en desarrollo. Como se muestra, las cadenas 43 de poliéter colgante son lineales, pero pueden ser ramificadas. Los pesos moleculares de las cadenas de poliéter colgantes son como se ha descrito anteriormente. La Figura 4 muestra un número arbitrario de cadenas de poliéter colgante, pero puede estar presente de 2 a 20 cadenas de poliéter colgante. El peso molecular del bloque 45 puede ser de 6.000 a 250.000 g/mol.

El producto de copolimerización del poliéter insaturado será en muchos casos una mezcla de materiales. Con frecuencia, el producto contiene cierta proporción de moléculas poliméricas que no contienen grupos de poliéter colgante. Preferentemente, esta proporción no es más que 30 %, más preferentemente no es más que 20 % del peso total del producto polimerizado. Además, el producto puede contener moléculas de poliéter que no presentan bloqueo terminal durante la reacción de bloqueo terminal, o puede estar presente otro vehículo durante la copolimerización. Los vehículos que tienen un peso molecular de 500 o menos preferentemente se retiran del producto.

Se puede preparar un poliol polimérico usando el copolímero de estabilizador por medio de un proceso de dispersión mecánica o por medio de polimerización *in situ*.

Se lleva a cabo un proceso de dispersión mecánica por medio de fusión de un polímero termoplástico y dispersión del polímero termoplástico fundido en un poliol líquido en presencia de un copolímero de estabilizador. Las condiciones son suficientes para dispersar el polímero termoplástico en forma de gotas dentro de una fase continua del poliol líquido. Posteriormente, se enfría la dispersión para solidificar las gotas poliméricas termoplásticas con el fin de formar partículas.

Aparatos y métodos de dispersión mecánica apropiados para la preparación del poliol polimérico se describen, por ejemplo, en el documento Patente de Estados Unidos No. 6.613.827. El aparato puede ser cualquier dispositivo en el que se pueda someter el polímero termoplástico en masa fundida a cizalladura para dar lugar a gotas en presencia del poliol y posteriormente se pueda mantener en agitación o cizalladura hasta enfriar y solidificar las gotas dispersadas. Un aparato preferido es un dispositivo de extrusión. El método se puede llevar a cabo por lotes, de forma continua o semi-continua.

En un proceso preferido, en primer lugar se mezcla el polímero termoplástico fundido con el estabilizador, o una mezcla de estabilizador y una parte del(de los) poliol(es), en una primera sección de mezcla de un dispositivo de extrusión. Se puede fundir el polímero termoplástico en la primera sección de mezcla del dispositivo de extrusión, o en una sección aguas arriba del dispositivo de extrusión. Alternativamente, se puede alimentar el polímero termoplástico en el interior del dispositivo de extrusión en forma de material fundido. En este último caso, se puede alimentar el polímero termoplástico fundido en el interior del dispositivo de extrusión a través de un puerto de inyección, una tolva o aparato de alimentación similar que pueda manipular un fluido viscoso. En realizaciones preferidas, se funde el polímero termoplástico en un primer dispositivo de extrusión, y se alimenta la masa fundida en un tambor del segundo dispositivo de extrusión, donde se usa para formar el poliol polimérico.

- Por "extrusor" se entiende un dispositivo que tiene un tambor alargado, una salida en un extremo del barril o próximo a él, produciéndose la mezcla en el interior del barril alargado, y un medio para empujar un líquido o material en masa fundida, en forma esencialmente de gasto tipo pistón, a través de los elementos de mezcla, hasta la salida y al exterior de la misma. De la manera más normal, el dispositivo de extrusión tiene uno o más husillos rotatorios longitudinales ubicados dentro del tambor. Normalmente el husillo o husillos están diseñados para llevar a cabo la función tanto de empuje como de mezcla. Por ejemplo, el tambor del dispositivo de extrusión puede incluir uno o más husillos diseñados para empujar los materiales a través de los elementos de mezcla estática, donde se lleva a cabo la función de mezcla. No obstante, el dispositivo más preferido es un dispositivo de extrusión de husillo individual o gemelar en el que el husillo o husillos incluyen elementos de mezcla.
- En el proceso preferido, el dispositivo de extrusión contiene al menos un puerto de inyección en el interior o aguas arriba de la primera sección de mezcla. Se introduce el copolímero de estabilizador o su mezcla en un poliol en el interior de un dispositivo de extrusión en el puerto o puertos de inyección, y se mezcla con el polímero termoplástico en masa fundida en la primera sección de mezcla. Es posible pre-mezclar el polímero termoplástico con el estabilizador o la mezcla de estabilizador/poliol, e introducir la mezcla en el interior de la primera sección de mezcla en la cual tiene lugar la mezcla como se ha descrito anteriormente.
- En el proceso preferido, el polímero termoplástico debería constituir al menos aproximadamente 35 % en peso de la mezcla formada en la primera sección de mezcla. Resulta más preferido que el polímero termoplástico constituya de aproximadamente 50 a aproximadamente 90 % en peso de la mezcla formada en la primera sección de mezcla. El copolímero de estabilizador, más cualquier vehículo que pueda estar presente, puede constituir de 1 a 35 % en peso, preferentemente de 5 a 25 % en peso, de la mezcla. Ningún poliol de la presente sección preferentemente debería constituir más de aproximadamente 25 % en peso de la mezcla.
- En el proceso preferido, las proporciones de los componentes de la primera sección de mezcla normalmente tienen como resultado la formación de una fase continua del polímero termoplástico. El estabilizador puede disolverse parcial o completamente en el polímero termoplástico, o se puede dispersar en forma de gotas dentro del polímero termoplástico. Si está presente el poliol en la primera sección de mezcla, tiende a formar gotas dispersadas en la fase termoplástica, en cuyo caso las moléculas de estabilizador tienden a concentrarse en las fronteras de las fases poliméricas termoplásticas y de poliol. Por tanto, las condiciones de mezcla en la primera sección de mezcla se escogen para dispersar el estabilizador (y el poliol si se usa) en el polímero termoplástico en masa fundida.
- La temperatura de la mezcla en la primera sección de mezcla es suficientemente elevada para que el polímero termoplástico permanezca en masa fundida. La mayoría de los polímeros termoplásticos son amorfos, y la temperatura de proceso en ese caso está generalmente por encima de la temperatura de transición vítrea, y preferentemente al menos 15 °C, más preferentemente al menos 25 °C por encima de la temperatura de transición vítrea.
- Con frecuencia, resulta ventajoso usar una temperatura tan elevada como resulte posible en la primera sección de mezcla, coherente con la estabilidad térmica de los diversos materiales, con el fin de reducir la viscosidad en masa fundida del polímero termoplástico. Se tienen que evitar las condiciones de temperatura que tienen como resultado una degradación significativa de los materiales. Las temperaturas necesarias en cualquier caso dependen, por supuesto, de los materiales de partida particulares que se usen. Normalmente, es preferible usar una temperatura en exceso de 80 °C por encima de la temperatura de transición vítrea o de fusión cristalina del polímero termoplástico.
- Es preferible pretratar el copolímero de estabilizador (y cualquier poliol que se pueda mezclar con el estabilizador o se pueda introducir en la primera sección de mezcla), antes de introducirlo en la primera sección de mezcla, a una temperatura igual o próxima a la temperatura deseada en la primera sección de mezcla. Esto contribuye a evitar puntos fríos y a evitar que el polímero termoplástico fundido solidifique de forma local.
- En el proceso preferido, la mezcla resultante de polímero termoplástico, estabilizador y poliol líquido (si lo hubiera) posteriormente es transportada a una segunda sección de mezcla, donde se combina con un poliol para formar un poliol polimérico. Se puede añadir un polímero estabilizador adicional o copolímero en esta etapa si se desea. "Transportada" en el presente contexto significa simplemente que la mezcla se mueve aguas abajo en el dispositivo de extrusión hasta una zona en la cual tiene lugar la segunda etapa de mezcla. Normalmente, esto se lleva a cabo a través de la operación normal del husillo o husillos del dispositivo de extrusión, que mueven el material hacia adelante a través del dispositivo de extrusión en forma de gasto tipo pistón.
- Las proporciones de mezcla en la segunda etapa de mezcla generalmente son tales que el polímero formado contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 70 % en peso, preferentemente de 15 a 60 % en peso, y más preferentemente de aproximadamente 20 a 55 % en peso de gotas dispersadas del polímero termoplástico. El copolímero de estabilizador (incluyendo cualquier vehículo que pueda estar presente) puede constituir de 1 a 15 % en peso, preferentemente de 2 a 10 % en peso, e incluso más preferentemente de 4 a 7 por ciento en peso del poliol polimérico. La fase de poliol líquido puede constituir de 40 a 98 % en peso del poliol polimérico. Preferentemente, la fase de poliol constituye de 33 a 80 % en peso del poliol polimérico.

En la segunda sección de mezcla, se forma el polímero termoplástico en gotas que se dispersan en una fase continua del poliol líquido. El copolímero de estabilizador reside principalmente en la interfaz o en las proximidades, entre la fase de poliol y las gotas de polímero termoplástico.

- 5 Se somete la mezcla a cizalladura suficiente en la segunda sección de mezcla para dispersar el polímero termoplástico en gotas discretas del tamaño deseado. Generalmente, el polímero termoplástico se forma en gotas de aproximadamente 100 nanómetros a 100 micras de diámetro. Un tamaño de partícula mínimo preferido es de al menos 250 nanómetros. Un tamaño máximo de partícula preferido es de 20 micras. Un tamaño de partícula especialmente preferido es de 500 nanómetros a 20 micras. El tamaño de partícula se mide de manera apropiada de acuerdo con ASTM D1921.
- 10 Las condiciones de temperatura en la segunda sección de mezcla son, en general, como se describe con respecto a la primera sección de mezcla. Las temperaturas no necesariamente son idénticas en las dos secciones de mezcla, pero pueden serlo. Como se ha comentado anteriormente, es preferible pre-calentar el poliol líquido antes de añadirlo a la segunda sección de mezcla, para evitar el enfriamiento localizado y la solidificación prematura de las partículas poliméricas termoplásticas.
- 15 El uso de los términos "primera" y "segunda" secciones de mezcla se usan en el presente documento únicamente para indicar el orden relativo de estas secciones en el proceso preferido. No se pretende que la descripción de las secciones de mezcla como "primera" y "segunda" excluya la posibilidad de llevar a cabo otras etapas de mezcla en el proceso. También es posible que se puedan llevar a cabo cualquiera o ambas de las etapas de mezcla en serie de dos o más subetapas distintas, en serie de dos o más secciones de mezcla distintas del dispositivo de extrusión, o incluso en dispositivo múltiples.

Debido a que el poliol es, en la mayoría de los casos, un material de viscosidad relativamente baja, normalmente es necesario mantener una retro-presión en el dispositivo de extrusión para evitar que la fase de poliol salga fuera del dispositivo de extrusión antes de que tenga lugar la dispersión del polímero termoplástico. Se mantiene la presión en 500 kPa o más, en particular (en el proceso preferido) en la segunda sección de mezcla. Una presión preferida es de al menos 1000 kPa. Generalmente, no son necesarias presiones de más de 5000 kPa y proporcionan una ventaja adicional escasa o nula. Se prefiere más una presión de hasta 3000 kPa. Generalmente, la presión en la primera sección de mezcla del proceso preferido es menos importante, aunque en la mayoría de los casos la presión será la misma o muy próxima a la de la segunda sección de mezcla.

Debido a que el dispositivo de extrusión opera en un modo esencialmente de gasto de flujo pistón, una forma apropiada de controlar la presión en la segunda sección de mezcla (y el dispositivo de extrusión como un todo) es proporcionar una región de flujo restringido aguas abajo de la segunda sección de mezcla. La región de flujo restringido se ubica de manera conveniente en el extremo del extrusor o en las proximidades del mismo. El "extremo de salida" es la parte del dispositivo de extrusión aguas abajo de la segunda sección de mezcla, a través de la cual se retira el producto de poliol polimérico del dispositivo de extrusión.

35 Generalmente, se puede describir la región de flujo restringido como una región de corte transversal pequeño a través de la cual el poliol polimérico debe fluir para la extracción a partir del dispositivo de extrusión. El corte transversal pequeño limita la tasa con la cual el poliol polimérico puede fluir a través del mismo a una presión concreta. La restricción de flujo en este punto crea una retro-presión aguas arriba de la segunda sección de mezcla y, en la mayoría de los casos, todo el dispositivo de extrusión. Esta presión es un resultado de la acción de los husillos u otra fuerza motriz que empuja los materiales a través del dispositivo de extrusión, frente a la restricción formada por la región de corte transversal pequeño. Por supuesto, las presiones actuales son una función del corte transversal de la región, la viscosidad del poliol polimérico y la fuerza aplicada.

Un aparato preferido para restringir el flujo de poliol polimérico es un regulador de retro presión. Estos reguladores de retropresión incluyen un conductor o conductos que tienen un corte transversal variable. Operan ajustando el área de corte transversal del conducto o conductos de manera que se mantenga dicha presión predeterminada aguas arriba del regulador de retro presión. Muchos dispositivos de este tipo se encuentran comercialmente disponibles, incluyendo los comercializados por Fluid Control Systems, Inc., Spartanburg, Carolina del Sur con el nombre comercial de GO Regulators. Se puede ajustar el regulador preferido de retro presión para proporcionar una retro presión predeterminada en la segunda sección de mezcla (y otras partes del dispositivo de extrusión, si se desea) y tiene un mecanismo de liberación de presión elevada que permite liberar presiones en exceso si se supera una presión máxima predeterminada.

Una vez que se ha producido la dispersión del polímero termoplástico en el poliol, se enfría el poliol polimérico resultante suficientemente para solidificar las gotas poliméricas termoplásticas dispersadas con objeto de formar partículas. Se debería agitar el poliol polimérico hasta que hayan solidificado las partículas, con el fin de evitar la aglomeración y/o la obstrucción del equipo. El tamaño de las partículas resultante está muy próximo al de las gotas antes del enfriamiento, aunque pueden existir pequeñas diferencias debido a la expansión o contracción y debido a un cambio de fase en el caso del polímero cristalino o semi-cristalino. Se puede llevar a cabo la etapa de enfriamiento dentro del dispositivo de extrusión o una vez que se ha producido la descarga del poliol polímero del dispositivo de extrusión. Si el poliol polimérico se enfría dentro del dispositivo de extrusión, es preferible enfriarlo

antes de que alcance la región de flujo restringido. Esto puede reducir o evitar la obstrucción del equipo en esa región del aparato, y evitar o reducir que tenga lugar la aglomeración de partículas en esa zona. Alternativamente, el enfriamiento se puede llevar a cabo una vez que se ha producido la descarga del polioliol polimérico del dispositivo de extrusión, tal como haciéndolo pasar a través de un intercambiador de calor de flujo en co-corriente o contracorriente. También es posible enfriar el polioliol polimérico en un recipiente de mezcla operado a baja temperatura con el fin de inactivar la descarga del dispositivo de extrusión.

Se puede tratar el polioliol polimérico producido de este modo para retirar volátiles, sub-productos de reacción, monómeros que no han reaccionado y otras impurezas. Si no se ha retirado previamente el estabilizador presente en un disolvente, se puede retirar el disolvente del producto de polioliol polimérico en esta etapa. Esto se lleva a cabo de manera apropiada sometiendo el polioliol polimérico a una temperatura elevada y/o presión reducida. Las temperaturas no deberían ser demasiado elevadas para fundir o ablandar las partículas dispersadas del polímero termoplástico.

También es posible desvolatilizar el polioliol polimérico en una zona de descomposición del dispositivo de extrusión, antes o después de la etapa de enfriamiento.

Las polimerizaciones in situ se llevan a cabo de manera apropiada en presencia del copolímero de estabilizador usando métodos tales como los descritos, por ejemplo, en los documentos USP 4.513.124, USP 4.588.830, USP 4.640.935, USP 5.854.386, USP 4.745.153, USP 5.081.180, USP 6.613.827 y EP 1 675 885. Como se ha comentado anteriormente, los polioles poliméricos preparados por medio de polimerización in situ pueden contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 70 % en peso, preferentemente de 15 a 60 % en peso, y más preferentemente de 20 a 55 % en peso de partículas dispersadas del polímero termoplástico. El copolímero de estabilizador (incluyendo cualquier vehículo que pueda estar presente) puede constituir de 1 a 15 % en peso, preferentemente de 2 a 10 % en peso, e incluso más preferentemente de 4 a 7 por ciento en peso del polioliol polimérico. La fase de polioliol líquido puede constituir de 40 a 98 % en peso de polioliol polimérico y preferentemente constituye de 33 a 80 % en peso del polioliol polimérico. El tamaño de las partículas poliméricas termoplásticas dispersadas puede ser de aproximadamente 100 nanómetros a 100 micras de diámetro, con un tamaño de partícula mínimo preferido de al menos 250 nanómetros, siendo el tamaño de partícula máximo preferido de 20 micras y un tamaño de partícula especialmente preferido de 500 nanómetros a 20 micras.

El polioliol que forma la fase continua en el producto de polioliol polimérico es un material orgánico o mezcla de materiales orgánicos que es un líquido a temperatura ambiente (25 °C) y que contiene una media de al menos 1,5 grupos de isocianato reactivo por molécula. Para los fines de la presente invención, el término "polioliol" se usa con término abreviado para dichos materiales, incluso aun en el caso de que los grupos reactivos de isocianato actuales en un caso particular puedan no ser necesariamente grupos hidroxilo. Preferentemente, el polioliol líquido contiene una media de 1,8 a 8 grupos reactivos de isocianato/molécula, especialmente de 2 a 4 de dichos grupos. Preferentemente, los grupos reactivos de isocianato son grupos hidroxilo alifáticos, hidroxilo aromáticos y amino primarios y/o amino secundarios. Se prefieren los grupos hidroxilo. Preferentemente, los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo primarios o secundarios.

El peso equivalente del polioliol por grupos reactivos de isocianato depende de las aplicaciones deseadas. Los polioles que tienen un peso equivalente de 400 o mayor, tal como de 400 a 3000, se prefieren para la formación de poliuretanos elastoméricos tales como espumas de poliuretano moldeadas o en forma de planchas, elastómeros de poliuretano microcelulares y elastómeros de poliuretano no celulares. Se prefieren polioles de peso equivalente más bajo, tal como los que tienen un peso equivalente de 31 a 399, para la preparación de espumas de poliuretano rígidas y poliuretanos estructurales.

Tipos preferidos de polioliol(es) líquido(s) incluyen poli(polioles de éter), poli(polioles de éster) y diversos tipos de polioles que se preparan a partir de aceites vegetales o grasas animales.

Los poli(polioles de éter) incluyen, por ejemplo, polímeros de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de tetrametileno, sus copolímeros de bloques y/o aleatorios y similares. De particular interés son los homopolímeros de poli(óxido de propileno); copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno en el que el contenido de poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso; polímeros de poli(óxido de propileno) con bloqueo terminal de óxido de etileno; y copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno con bloqueo terminal de óxido de etileno. Los poli(polioles de éter) pueden contener niveles de insaturación terminal (por ejemplo, menos que 0,02 meq/g o menos que 0,01 meq/g). Ejemplos de dichos poli(polioles de éter) de baja insaturación incluyen los preparados usando los denominados catalizadores de cianurao de metal doble (DMC), como se describe por ejemplo en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335, 5.470.813 y 5.627.120. Normalmente, los poli(polioles de éster) contienen aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400 a 1500.

Poliésteres adecuados incluyen productos de la reacción de polioles, preferiblemente dioles, con ácidos policarboxílicos o con sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Otros poliéster apropiados incluyen polímeros de lactonas cíclicas tales como policaprolactona.

- 5 Polioles apropiados preparados a partir de aceites vegetales y grasas animales incluyen por ejemplo, polioles que contienen grupo hidroximetilo como se describe en los documentos WO 04/096882 y WO 04/096883; aceite de ricinol, los denominados aceites vegetales "polimerizados" y polioles preparados haciendo reaccionar un aceite vegetal con una alcanolamina (tal como trietanolamina) para formar una mezcla de monoglicéridos, diglicéridos y productos de reacción de amidas de ácido graso, que se someten a etoxilación para aumentar la reactividad y proporcionar bastante más carácter hidrófilo. Los materiales del último tipo se describe, por ejemplo, en el documento GB1248919.
- 10 Polioles apropiados de bajo peso molecular incluyen materiales que contienen de 2 a 8, especialmente de 2 a 6 grupos hidroxilo, amina primaria o amina secundaria por molécula y que tiene un peso equivalente de 3 a aproximadamente 200, especialmente de 50 a 125. Ejemplos de dichos materiales incluyen dietanol amina, monoetanol amina, trietanol amina, mono- di- o tri(isopropanol)amina, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, etilen glicol, dietilen glicol, 1,2-propilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, etilen diamina, fenilen diamina, bis(3-cloro-4-aminofenil)metano y 2,4-diamino-3,5-dietil tolueno.
- 15 El(los) polímero(s) que forma(n) las partículas de polímero dispersadas debería(n) ser soluble en el poliol de fase continua en una cantidad de no más que 2 % (es decir, 2 gramos de polímero termoplástico en 100 gramos de poliol). Más preferentemente, la solubilidad no es mayor que 1 %, e incluso más preferentemente no más que 0,5 %. Preferentemente, este(estos) polímero(s) es(son) no apto(s) para dispersión, lo que significa que el(los) polímero(s) no forma(n) una dispersión estable en la fase de poliol en ausencia de un estabilizador.
- 20 El(los) polímero(s) que forma(n) las partículas poliméricas dispersadas es(son) sólido(s) a temperatura ambiente. No debería fundirse, ablandarse o degradarse térmicamente a una temperatura de 80 °C o menos, preferentemente 110 °C o menos y más preferentemente 130 °C o menos. No obstante, si el poliol polimérico se prepara en un proceso de dispersión en masa fundida, este(estos) polímero(s) se debe(n) fundir o ablandar de forma suficiente para resultar apto(s) para procesado a cierta temperatura a la cual el poliol es líquido y a la cual el poliol no se degrada desde el punto de vista térmico. Preferentemente, esta temperatura no es mayor que 250 °C y más preferentemente no es mayor que 210 °C.
- 25 El peso molecular del polímero de fase dispersa no es especialmente crítico, exceptuando que, cuando se prepara el poliol en un proceso de dispersión en masa fundida, el polímero en fase dispersada tiene la temperatura deseada de reblandecimiento o fusión, y que el polímero reblandecido o fundido tiene una viscosidad, a una temperatura apropiada para la preparación del poliol polimérico, que permite que el polímero se disperse en gotas de 100 micras o más pequeñas de diámetro. El polímero de fase dispersa puede tener un índice de flujo en masa fundida de 1 a 20 decigramos/minuto, cuando se mide de acuerdo con ASTM D-1238 a 200 °C bajo una carga aplicada de 5 kg.
- 30 Se puede usar una amplia gama de polímeros como fase dispersa, incluyendo, por ejemplo, diversas poliolefinas (tales como polímeros y copolímeros de etileno), diversos poliésteres, diversas poliamidas, diversos policarbonatos, diversos polímeros y copolímeros de ésteres acrílicos y/o metacrílicos, y similares.
- 35 El polímero termoplástico puede ser un homopolímero o copolímero de estireno. Si es un copolímero, el estireno polimerizado puede constituir al menos 25 %, preferentemente al menos 50 %, más preferentemente al menos 75 % y especialmente de 85 a 100 % en peso del polímero. El(los) comonómero(s) polimerizado(s) (si los hubiera), (1) son aptos para copolimerización con estireno en forma aleatoria o de bloques, (2) preferentemente no son altamente polares o hidrófilos, y (3) no deberían ser reactivos con un alcohol, amina primaria o secundaria, o grupo isocianato, en las condiciones en las cuales se produce el poliol polimérico, o en las condiciones de una reacción del poliol polimérico con un poliisocianato para formar un poliuretano y/o un polímero de poliurea. Ejemplos de comonómeros apropiados incluyen, por ejemplo, acrilonitrilo, butadieno, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo y similares.
- 40 El poliol polimérico es útil para preparar una amplia variedad de productos de poliuretano y/o poliurea. Los productos de poliuretano y/o poliurea son, en la mayoría de los casos, materiales elastoméricos que pueden ser no celulares, microcelulares o con forma de espuma. Los poliuretanos se preparan típicamente por reacción del polímero poliol o dispersión con un poliisocianato. El producto de poliol polimérico se puede mezclar con uno o más polioles adicionales, incluyendo los tipos descritos anteriormente, para ajustar el contenido de sólidos a un nivel deseado o para proporcionar las características particulares al poliuretano. La reacción con el poliisocianato se lleva a cabo en presencia de un agente de soplado o un gas, cuando se desea un producto celular. La reacción se puede realizar en un molde cerrado aunque, en algunas aplicaciones, como espuma en placas, generalmente se hincha la mezcla de reacción más o menos libremente para formar una espuma de baja densidad. Generalmente, el poliol polimérico de la invención se puede usar de la misma manera que los materiales de poliol polimérico convencionales, usando los mismos tipos generales de procesos que se usan con los materiales convencionales.
- 45 El poliol polimérico es útil para preparar una amplia variedad de productos de poliuretano y/o poliurea. Los productos de poliuretano y/o poliurea son, en la mayoría de los casos, materiales elastoméricos que pueden ser no celulares, microcelulares o con forma de espuma. Los poliuretanos se preparan típicamente por reacción del polímero poliol o dispersión con un poliisocianato. El producto de poliol polimérico se puede mezclar con uno o más polioles adicionales, incluyendo los tipos descritos anteriormente, para ajustar el contenido de sólidos a un nivel deseado o para proporcionar las características particulares al poliuretano. La reacción con el poliisocianato se lleva a cabo en presencia de un agente de soplado o un gas, cuando se desea un producto celular. La reacción se puede realizar en un molde cerrado aunque, en algunas aplicaciones, como espuma en placas, generalmente se hincha la mezcla de reacción más o menos libremente para formar una espuma de baja densidad. Generalmente, el poliol polimérico de la invención se puede usar de la misma manera que los materiales de poliol polimérico convencionales, usando los mismos tipos generales de procesos que se usan con los materiales convencionales.
- 50 El poliol polimérico es útil para preparar una amplia variedad de productos de poliuretano y/o poliurea. Los productos de poliuretano y/o poliurea son, en la mayoría de los casos, materiales elastoméricos que pueden ser no celulares, microcelulares o con forma de espuma. Los poliuretanos se preparan típicamente por reacción del polímero poliol o dispersión con un poliisocianato. El producto de poliol polimérico se puede mezclar con uno o más polioles adicionales, incluyendo los tipos descritos anteriormente, para ajustar el contenido de sólidos a un nivel deseado o para proporcionar las características particulares al poliuretano. La reacción con el poliisocianato se lleva a cabo en presencia de un agente de soplado o un gas, cuando se desea un producto celular. La reacción se puede realizar en un molde cerrado aunque, en algunas aplicaciones, como espuma en placas, generalmente se hincha la mezcla de reacción más o menos libremente para formar una espuma de baja densidad. Generalmente, el poliol polimérico de la invención se puede usar de la misma manera que los materiales de poliol polimérico convencionales, usando los mismos tipos generales de procesos que se usan con los materiales convencionales.
- 55 Los poliisocianatos adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Poliisocianatos a modo de ejemplo incluyen diisocianato de m-fenileno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, 1,5-diisocianato de naftileno, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluyendo isómeros cis- y/o trans), 2,4-diisocianato de metoxifenilo, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano,

5 4,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, 2,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetilfenil-metano, triisocianato de 4,4'-trifenil metano, un polifenilisocianato de polimetileno (PMDI), 2,4,6-triisocianato de tolueno y 2,2,5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano. Preferentemente, el poliisocianato es 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, PMDI, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno o sus mezclas. El difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato y sus mezclas se denominan genéricamente MDI y todos ellos se pueden usar. El toluen-2,4'-diisocianato, toluen-2,6'-diisocianato y sus mezclas se denominan genéricamente TDI, y se pueden usar todos.

10 La cantidad de poliisocianato usada en la preparación de un poliuretano se expresa de forma común en términos de índice de isocianato, es decir, proporción de 100 veces de grupos NCO con respecto a grupos isocianato-reactivos en la mezcla de reacción (incluyendo los proporcionados por agua si se usa como agente de soplado). En general, el índice de isocianato puede variar desde un valor tan bajo como 60 hasta un valor tan elevado como 500 o más. No obstante, para la producción de espuma convencional en forma de planchas, normalmente el índice de isocianato varía de aproximadamente 95 a 140, especialmente de aproximadamente 105 a 115. En la espuma con forma de planchas moldeada y de alta resiliencia, normalmente el índice de isocianato varía de aproximadamente 50 a aproximadamente 150, especialmente de aproximadamente 85 a aproximadamente 110.

15 A menudo se usa un catalizador para promover la reacción de formación de poliuretano. La selección del envase de catalizador particular puede variar bastante con la aplicación particular, el poliol polimérico particular o la dispersión que se use y otros ingredientes de la formulación. El catalizador puede catalizar la reacción de "gelación" entre el poliol(es) y el poliisocianato y/o, en muchas formulaciones de espuma de poliuretano, la reacción de agua/poliisocianato (soplado) que genera enlaces de urea y dióxido de carbono libre para expandir la espuma. Para fabricar espumas sopladas con agua, es típico usar por lo menos un catalizador que favorezca la reacción de soplado y por lo menos otro que favorezca la reacción de gelificación.

20 Se conoce una amplia variedad de materiales para catalizar las reacciones de formación de poliuretano, incluyendo aminas terciarias, fosfinas terciarias, diversos quelatos de metal y sales de metal ácidas, bases fuertes, diversos alcoholatos de metal y fenolatos y sales de metal de ácidos orgánicos. Los catalizadores más importantes son los catalizadores de amina terciaria y los catalizadores de organoestaño. Ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametilbutano-1,4-diamina, N,N-dimetilpiperamina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil) éter, trietilenodiamina y dimetilalquilaminas en las que el grupo alquilo contiene 4 a 18 átomos de carbono. Frecuentemente se usan mezclas de estos catalizadores de amina terciaria.

25 Ejemplos de catalizadores de organoestaño son cloruro estánnico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, otros compuestos de organoestaño de la fórmula $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, donde R es alquilo o arilo y n es 0-2, y similares. Generalmente los catalizadores de organoestaño se usan junto con uno o más catalizadores de amina terciaria, si se usan todos ellos. Los catalizadores de organoestaño tienden a ser catalizadores fuertes de formación de gel, de forma que se usan preferentemente en cantidades pequeñas, especialmente en las formulaciones de espuma de alta resiliencia. Catalizadores de organoestaño disponibles comercialmente de interés, incluyen Dabco™ T-9 y catalizadores T-95 (ambas composiciones de octoato estannoso disponibles de Air Products and Chemicals).

30 Los catalizadores se usan típicamente en pequeñas cantidades, por ejemplo, empleándose cada catalizador de aproximadamente 0,0015 a aproximadamente 5% en peso del poliol de peso equivalente elevado.

35 Cuando se forma una espuma, la reacción del poliisocianato y el poliol se realiza en presencia de un agente de soplado. Los agentes adecuados de soplado incluyen agentes físicos de soplado, tales como diversos clorofluorocarbonos de bajo punto de ebullición, fluorocarbonos, hidrocarburos y similares. Entre los agentes físicos de soplado, los preferidos son fluorocarbonos e hidrocarburos que tienen potenciales bajos o nulos de calentamiento global y de disminución de ozono. También son útiles agentes químicos de soplado que se descomponen o reaccionan bajo las condiciones de la reacción de formación de poliuretano. Con mucho, el agente químico de soplado más preferido es el agua, que reacciona con grupos isocianato para liberar dióxido de carbono y formar enlaces urea. Preferentemente, se usa agua como el único agente de soplado, en cuyo caso se usan normalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 7, especialmente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5 partes en peso de agua, por cada 100 partes en peso de poliol de peso equivalente elevado. También se puede usar agua junto con un agente físico de soplado, particularmente un fluorocarbono o un hidrocarburo. Además, se puede usar un gas como dióxido de carbono, aire, nitrógeno o argón como agente de soplado en un proceso de formación de espuma. También se puede usar dióxido de carbono como líquido o fluido supercrítico.

40 Cuando se prepara una espuma de poliuretano se usa también un tensioactivo. Para fabricar las espumas con los polímeros polioles o dispersiones de esta invención se puede usar una gran variedad de tensioactivos del tipo de siliconas. Ejemplos de dichos tensioactivos del tipo de siliconas se encuentran disponibles comercialmente con el nombre comercial Tegostab™ (Th. Goldschmidt and Co.), Niox™ (GE OSi Silicones) y Dabco™ (Air Products and Chemicals).

Además de los componentes antes citados, la formulación de poliuretano puede contener otros diversos ingredientes opcionales, como abridores de celdas; cargas, como carbonato cálcico; pigmentos y/o colorantes, como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de carbono; agentes de refuerzo, tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, vidrio en escamas, mica, talco y similares; biocidas; conservantes; antioxidantes; retardantes de llamas; y similares.

En general, se prepara una espuma de poliuretano mezclando el poliisocianato y el polímero polioliol en presencia del agente de soplado, tensioactivos, catalizadores y otros ingredientes opcionales que se deseen, bajo condiciones tales que el poliisocianato y el polioliol reaccionen formando un poliuretano y/o un polímero de poliurea mientras que el agente de soplado genera un gas que expande la mezcla de reacción. Se puede formar la espuma por medio del denominado método de prepolímero (como se describe en la patente de Estados Unidos No. 4.390.645, por ejemplo), en la cual primero se hace reaccionar un exceso estequiométrico de poliisocianato con el(los) polioliol(es) de peso equivalente elevado para formar un prepolímero, que se hace reaccionar en una segunda etapa con un expansor de cadena y/o agua para formar la espuma deseada. También son apropiados métodos de formación de espuma (como se describe en las patentes de Estados Unidos 3.755.212; 3.849.156 y 3.821.130, por ejemplo). Se prefieren los denominados métodos de una etapa (tal como los descritos en la patente de Estados Unidos No. 2.866.744). En uno de estos métodos de una sola inyección, se mezclan el poliisocianato y todos los componentes reactivos con el poliisocianato y se deja que reaccionen. Tres métodos de una sola inyección ampliamente usados y adecuados para uso en esta invención incluyen procesos para espuma en placas, procesos para espuma en placas de alta resiliencia y métodos para espumas moldeadas.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se desea que limiten el alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplo 1

A. Preparación de Poliéter Insaturado

Se prepara un poli(monol de éter) de peso molecular aproximadamente 12.000 por medio de polimerización de óxido de propileno y posteriormente óxido de etileno sobre éter de monobutilo de tripropileno glicol. Este monol contiene aproximadamente 87,5 % de óxido de propileno polimerizado.

El poli(monol de éter) (50 g) se seca a vacío y se mezcla con una cantidad equimolar de α,α -dimetilbencilisocianato de 3-isopropenilo (TMI) y 6 microlitros de dilaurato de dibutilestaño. Se calienta la mezcla resultante a 55 °C durante dos horas. El producto es esencial y completamente un poliéter con bloqueo terminal que tiene una insaturación etilénica terminal.

B. Preparación de copolímero de estabilizador

Se mezclan 5 ml de estireno (0,0436 moles) y 2,841 g del poliéter insaturado de la parte A en 8,4 ml o-xileno, 0,00746 g de azobisisobutironitrilo (AIBN, $4,54 \times 10^{-5}$ moles) y 0,01065 g ($6,82 \times 10^{-5}$ moles) de 2,2,6,6-tetrametilpiperidín 1-óxido (TEMPO) en un matraz de Schlenk. Se somete la mezcla a tres ciclos de congelación/descongelación para retirar el oxígeno. Posteriormente, se calienta el matraz a 135 °C durante 24 horas. A continuación, se añaden 0,16 ml de 1-dodecanotiol ($6,82 \times 10^{-4}$ moles) bajo flujo de nitrógeno, y después de cinco minutos se inactiva el matraz por medio de inmersión en hielo. Se purifica el producto resultante por medio de precipitación en metanol frío. La conversión de estireno es de 68,2%. M_n es 49.700 y el índice de polidispersidad (PDI) es 1,29. El copolímero de estabilizador tiene una estructura aleatoria como se muestra en la Figura 2.

Ejemplo 2

Se somete a bloqueo terminal un poli(óxido de propileno) con bloqueo terminal de óxido de etileno de peso molecular 12.000 con TMI haciendo reaccionar los materiales de partida con una proporción molar de 1:0,33 en presencia de un catalizador de estaño de la misma manera general descrita en el Ejemplo 1A.

Se mezclan 8,998 g del poliéter con bloqueo terminal resultante, 7,5 ml de estireno ($6,55 \times 10^{-2}$ moles), 10 ml de o-xileno, 0,00560 g de AIBN ($3,41 \times 10^{-5}$ moles) y 0,02006 g de N-tert-butil-1-dietilfosfon-2,2-dimetilpropil nitroxilo (SG1, $6,82 \times 10^{-2}$ moles) en un matraz de Schlenk. Se somete la mezcla a tres ciclos de congelación/descongelación para retirar el oxígeno. Posteriormente se calienta el matraz a 120 °C durante 24 horas. A continuación, se añaden 0,16 ml de 1-dodecanotiol ($6,82 \times 10^{-4}$ moles) bajo flujo de nitrógeno, y después de cinco minutos se inactiva el matraz por medio de inmersión en hielo. Se retiran el disolvente y el estireno que no había reaccionado a vacío a 85 °C. La conversión de estireno es de 60,6 %. M_n es 74,700 y el índice de polidispersidad (PDI) es 1,52. Este copolímero de estabilizador tiene una estructura aleatoria como se muestra en la Figura 1, con una media calculada de aproximadamente 4 grupos de poliéter colgantes por molécula.

Ejemplo 3

A. Preparación de macro-iniciador de poliestireno en desarrollo

Se mezclan 15 ml de estireno (0,131 mol), 0,00764 g de AIBN ($4,52 \times 10^{-5}$ moles) y 0,01102 g de TEMPO en un matraz de Schlenk. Se retira el oxígeno sometiendo la mezcla a tres ciclos de congelación/descongelación. Se calienta el matraz hasta 125°C durante 5 horas, después de lo cual se sumerge en hielo para inactivar la reacción. Se precipita el poliestireno resultante en metanol frío, se filtra, se disuelve en tetrahidrofurano y se precipita de nuevo en metanol frío y se filtra de nuevo. Se seca el poliestireno a 40°C durante 72 horas a vacío. El poliestireno resultante tiene un M_n de 66.300 g/mol y un PDI de 1,26. La conversión de estireno es de 40,1 %.

B. Preparación de poliéter insaturado

Se prepara un poliéter insaturado de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1A, exceptuando que el poli(monol de éter) tiene un peso molecular únicamente de 4000.

C. Preparación de copolímero de estabilizador de "cepillo de dientes"

Se disuelven 1 g de poliestireno de la parte A anterior y 1,5 g del poliéter insaturado de la parte B anterior en 2 ml de o-xileno en un matraz de Schlenk. Se retira el oxígeno sometiendo la mezcla a tres ciclos de congelación/descongelación. Se calienta el matraz a 135°C durante 4 horas, después de lo cual se sumerge el matraz en hielo para inactivar la reacción. Se retiran el disolvente y el estireno que no había reaccionado a vacío a 85°C. M_n es 85.700 y el índice de polidispersidad (PDI) es 1,36. Este copolímero de estabilizador tiene una estructura como se muestra en la Figura 3, con un media calculada de aproximadamente 4 grupos de poliéter lineal colgantes por molécula.

Ejemplo 4

A. Preparación de Poliéter Insaturado

Se secan 30,815 g de un poli(monol de éter) de peso molecular 4000 preparado añadiendo óxido de etileno sobre éter monobutílico de tripropilén glicol y se disuelven en 30 ml de tolueno seco. Se añaden 0,6163 g ($2,57 \times 10^{-2}$ moles) de hidruro de sodio a 0°C. Se agita la mezcla y se vuelve naranja a medida que se permite la temperatura aumente hasta 25 °C. Se añade cloruro de 4-vinilbencilo (0,8 moles por cada mol de monol) y se agita la mezcla durante la noche a 25 °C. Se añade etanol para neutralizar el hidruro de sodio que no había reaccionado. Posteriormente, se retiran etanol y tolueno a vacío. Se disuelve el producto recuperado en cloruro de metileno. El cloruro de sodio precipita y se retira por medio de filtración sobre gel de sílice. A continuación se seca el producto a vacío. Se somete a bloqueo terminal 50 % en moles del monol de partida con grupos vinilbencilo. Por tanto, la mezcla es una mezcla de aproximadamente 50/50 de poliésteres sometidos y no sometidos a bloqueo terminal.

B. Preparación de estabilizador de "árbol de palma"

Se disuelven 1,5 g del macro-iniciador de poliestireno en desarrollo del Ejemplo 3, y 3 g de poliéter insaturado del Ejemplo 4A en 6 ml de o-xileno en un matraz de Schlenk. Se calienta el matraz a 135 °C durante 15 horas, después de lo cual se añaden 0,05 ml de 1-dodecanotioll ($2,26 \times 10^{-4}$ moles). Trascorridos 5 minutos, se sumerge el matraz en hielo para inactivar la reacción. Se retiran el disolvente y el estireno que no había reaccionado a vacío a 85°C. M_n es de 84.500 y el índice de polidispersidad (PDI) es 1,32. Este copolímero de estabilizador tiene una estructura que se muestra en la Figura 4, con una media calculada de aproximadamente 5 grupos de poliéter lineales y colgantes por molécula.

Ejemplo 5

A. Preparación de macro-iniciador de poliestireno en desarrollo

Se mezclan 45 ml de estireno (0,393 mol), 0,03359 g de AIBN ($2,05 \times 10^{-4}$ moles) y 0,15050 g de SG1 ($5,12 \times 10^{-2}$ moles) en un matraz de Schlenk. Se retira el oxígeno sometiendo la mezcla a tres ciclos de congelación/descongelación. Se calienta el matraz a 120 °C durante 5 horas, después de lo cual se sumerge el matraz en hielo para inactivar la reacción. Se precipita el poliestireno resultante en metanol frío, se filtra, se disuelve en tetrahidrofurano y se precipita de nuevo en metanol frío y se filtra de nuevo. Se seca el poliestireno a 40°C durante 72 horas a vacío. El poliestireno resultante tiene un M_n de 50.000 g/mol y un PDI de 1,18. La conversión de estireno es 45,2%.

B. Preparación de estabilizador de "árbol de palma"

Se disuelven 1,5 g el macro-iniciador de poliestireno en desarrollo del Ejemplo 5A y 3 g del poliéter insaturado del Ejemplo 4A en 6 ml de o-xileno en un matraz de Schlenk. Se calienta el matraz a 120 °C durante 15 horas, después de lo cual se añaden 0,07 ml de 1-dodecanotioll (3×10^{-4} moles). Trascorridos 5 minutos, se sumerge el matraz en hielo para inactivar la reacción. Se retiran el disolvente y el estireno que no había reaccionado a vacío a 85°C. M_n es 83.000 y el índice de polidispersidad (PDI) es 1,37. Este copolímero de estabilizador tiene una estructura que se

muestra en la Figura 4, con una media calculada de aproximadamente 9 grupos de poliéter lineal colgantes por molécula.

Ejemplo 6

5 Se prepara un copolímero de estabilizador de la manera general descrita en el Ejemplo 5, usando esta vez alcoxiamina MAMA-SG1 como iniciador de radicales libres/fuente de radicales de nitróxido. Se polimeriza estireno hasta un peso molecular de 21.500 g/mol para formar un macro-iniciador, y posteriormente se polimeriza el poliéter insaturado del Ejemplo 4A sobre el macro-iniciador de poliestireno. Se incorporan aproximadamente cuatro cadenas de poliéter en el copolímero, de media, para formar una estructura de "árbol de palma".

Muestra Comparativa A

10 Se prepara un estabilizador comparativo de la misma forma general que en el Ejemplo 2, pero sin usar ningún radical de nitróxido en la reacción de polimerización. El producto resultante contiene solo aproximadamente 32 % en peso de moléculas de copolímero que tienen grupos de poliéter colgantes. El peso molecular medio expresado en número de estas moléculas de copolímero es de aproximadamente 89.000, con una polidispersidad amplia. Aproximadamente 64 % del material obtenido es poliéter insaturado que no ha reaccionado y aproximadamente 5 %
15 es un poli(homopolímero de estireno) que tiene un peso molecular de menos que 30.000.

Muestras Comparativas B y C y Ejemplo 7

20 Para preparar la Muestra Comparativa B, se prepara un poliéter insaturado de peso molecular 12.000 como se describe en el Ejemplo 1A. Este poliéter se somete a funcionalización con 1-[1-(4-clorometilfenil)etoxi]2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y se polimeriza estireno sobre el mismo para formar un bloque de poliestireno de peso molecular de 8.000.

Para preparar la Muestra Comparativa C, se prepara un poliéter insaturado lineal de peso molecular 2000 y se somete a funcionalización con 1-[1-(4-clorometilfenil)etoxi]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Se polimeriza estireno sobre el mismo para formar un bloque de poliestireno de peso molecular de 3.000.

25 Se prepara el Ejemplo 7 de la misma manera que el Ejemplo Comparativo B, exceptuando que el bloque de poliestireno tiene un peso de 18.000 g/mol.

Evaluaciones de los Ejemplos 1-7 y Muestras Comparativas A-C

30 Se preparan dispersiones usando los productos de cada uno de los Ejemplos 1-7 y Muestras Comparativas A-C como el estabilizador. Se lleva a cabo un proceso de dispersión mecánico en un matraz de tres bocas con un termopar, conexión de nitrógeno y agitación mecánica (45 grados, agitador de tipo 2 álabes). Se mezclan 15 g de poli(poliol de éter) y 1 g (en el caso de los Ejemplo 1-3, 6 y 7 y Muestras Comparativas A-C) o 1,5 g (en el caso de los Ejemplos 4 y 5) de estabilizador y se calienta hasta 195 °C durante 20 minutos con agitación bajo nitrógeno. Se añaden 4 g de poliestireno y se agita la mezcla resultante a 195 °C durante 45 minutos. Se enfría la mezcla resultante por debajo de 60 °C para solidificar las partículas de poliestireno dispersadas. La viscosidad de cada dispersión es a 25 °C de acuerdo con ISO 3219. El tamaño de partícula se mide de acuerdo con ASTM D1921. La
35 Tabla 1 siguiente muestra los resultados.

Tabla 1

Copolímero Estabilizador	Estructura de Estabilizador	Viscosidad de la Dispersión, 100 s ⁻¹ (mPa·s)	Diámetro medio de partícula (µm)
Comparativo A	Figura 1*	2050	7,15
Ejemplo 1	Figura 2	1590	6,54
Ejemplo 2	Figura 1	1.690	4,86
Ejemplo 3	Figura 3 ("cepillo de dientes")	1100	16,46
Ejemplo 4	Figura 4 ("árbol de palma")	1.450	5,58
Ejemplo 5	Figura 4 ("árbol de	1360	4,57

Copolímero Estabilizador	Estructura de Estabilizador	Viscosidad de la Dispersión, 100 s ⁻¹ (mPa·s)	Diámetro medio de partícula (µm)
	palma")		
Ejemplo 6	Figura 4 ("árbol de palma")	1560	4,64
Comparativo B	Copolímero de bloques	Fallo	Fallo
Comparativo C	Copolímero de bloques	Fallo	Fallo
Ejemplo 7	Copolímero de bloques	2030	3,65
*Esta estructura constituye únicamente una pequeña parte del estabilizador total en este caso.			

En todos los Ejemplos 1-6, la viscosidad de la dispersión es mucho más baja que en el control (Comparativo A). En todos los casos excepto en el Ejemplo 3, el tamaño de partícula de la fase de poliestireno dispersada es más pequeño que en el control. De particular interés es el contraste entre el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo A. La estructura del copolímero de estabilizador es básicamente la misma en estos dos casos, pero en el Ejemplo 2, se produjo la polimerización de mucha más cantidad del poliéter insaturado de partida y el estabilizador resultante es mucho más eficaz (como viene indicado por las partículas pequeñas y por la menor viscosidad).

Los Ejemplos 3-6 muestran las ventajas de las estructuras de cepillo de dientes y árbol de palma. La estructura de cepillo de dientes produce una viscosidad extremadamente baja. La estructura de árbol de palma produce por un lado una viscosidad baja y por otro, un tamaño de partícula reducido.

El Ejemplo 7 y las Muestras Comparativas B y C muestran los efectos del peso molecular en una estructura de copolímero lineal de bloques. Los bajos pesos moleculares de las Muestras Comparativas B y C conducen a una estabilización inadecuada. En lugar de dispersarse, el poliestireno forma pedazos macroscópicos cuando se usan las Muestras Comparativas B y C para estabilizar la dispersión. El Ejemplo 7 muestra que se puede lograr una estabilización adecuada, incluso en una estructura de copolímero de bloques, si se forma el copolímero de bloques en una polimerización por radicales controlada y el peso molecular del segmento de poliestireno y del estabilizador como un todo resulta adecuado. La viscosidad a una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹ es esencialmente la misma que en la Muestra Comparativa A (aunque el tamaño de partícula es menor), debido al bajo peso molecular y la estructura lineal del estabilizador. Se espera un peso molecular de estabilizador más elevado para disminuir la viscosidad de la dispersión.

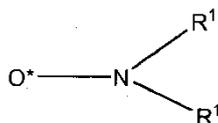
Ejemplo 8

Se introducen 18,3 mg ($5,02 \times 10^{-5}$ moles) de S-1-doceil-S'-(α,α' -dimetil- α' -ácido acético)tritiocarbonato y 5,5 ml ($4,80 \times 10^{-2}$ moles) de estireno en un matraz de fondo redondo de dos bocas equipado con un tapón, conexión de nitrógeno y agitación magnética. Se borbotea nitrógeno durante 30 minutos para retirar oxígeno. Posteriormente se calienta el matraz durante 3 horas a 120 °C. A continuación, se añaden 5,85 g ($1,5 \times 10^{-4}$ moles) de un poli(óxido de propileno) con bloqueo terminal de óxido de etileno de peso molecular 12.000, hexafuncional con bloqueo terminal de TMI y desgasificado, como se describe en el Ejemplo 2. Se continúa la reacción a 120 °C durante la noche para formar un sólido blanco. Se disuelve el sólido en tetrahidrofurano y se precipita en metanol frío. A continuación, se seca el producto resultante a vacío. En GPC, el producto exhibe una distribución amplia de peso molecular (índice de polidispersidad de 5,0). De media, el estabilizador tiene una estructura de tipo "árbol de palma" que contiene aproximadamente 3 grupos de poliéter ramificados por molécula. El producto tiene bloques de poliestireno que tienen de media pesos moleculares de 20.000 g/mol.

Se prepara una dispersión con este estabilizador, usando el mismo proceso descrito con respecto a los ejemplos anteriores. El poliestireno se dispersa bien en el polioliol, para producir partículas no aglomeradas y esféricas que tienen un diámetro máximo de partícula de aproximadamente 2,5 µm. La viscosidad de la dispersión es de 1590 mPa·s (25°C, 100 s⁻¹).

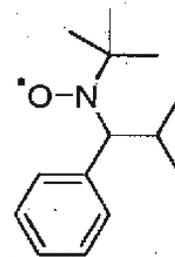
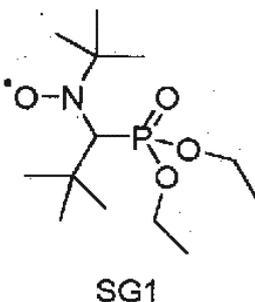
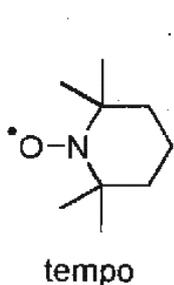
REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un poliol polimérico, que comprende formar una dispersión de partículas poliméricas sólidas en presencia de una fase líquida continua de poliol y un copolímero de estabilizador producido por medio de copolimerización de un poliéter insaturado que tiene un peso molecular de 2000 a 20.000 y de 0,2 a 1 grupos insaturados aptos para polimerización por molécula con uno o más monómeros insaturados de bajo peso molecular aptos para copolimerización en una polimerización química por adición-fragmentación, reversible o con mediación de nitróxido controlada por radicales (RAFT) para formar un polímero de estabilizador o copolímero que tiene un peso molecular medio expresado en número de 30.000 a 500.000 y una media de 1 a 20 cadenas de poliéter colgante por molécula.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la polimerización del polímero o copolímero de estabilizador se lleva a cabo en presencia de un radical de nitróxido que tiene la estructura:



- en la que cada grupo R^1 es de manera independiente un grupo alquilo o alquilo sustituido con la condición de que los grupos R^1 puedan formar juntos una estructura de anillo alifático que incluye el átomo de nitrógeno dentro de la estructura de anillo alifático.

3. El proceso de la reivindicación 2, en el que la polimerización del polímero o copolímero de estabilizador se lleva a cabo en presencia de un radical de nitróxido que tiene una o más de las siguientes estructuras:



y un iniciador de radicales libres por separado.

4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la polimerización del copolímero de estabilizador se lleva a cabo en presencia de una alcoxiamina.
5. El proceso de cualquier reivindicación anterior, en el que el estabilizador incluye un copolímero de bloques que incluye un primer bloque que tiene un peso molecular de al menos 18.000 que está desprovisto de grupos poliéter colgantes y un segundo bloque que es un homopolímero de un poliéter insaturado que tiene un peso molecular de 2000 a 20.000 y de 0,2 a 1,0 grupos insaturados aptos para polimerización por molécula o un copolímero de dicho poliéter con uno o más monómeros insaturados de peso molecular reducido aptos para copolimerización, conteniendo el segundo bloque de 2 a 20 grupos de poliéter colgantes que tienen cada uno un peso molecular de 2000 a 20.000.
6. El proceso de la reivindicación 5, en el que el primer bloque es poliestireno.
7. Un proceso para preparar un polímero que comprende formar una dispersión de partículas sólidas en presencia de una fase líquida continua de poliol y un copolímero de bloques de estabilizador que tiene un primer bloque formado en una primera etapa de polimerización en la que se polimerizan uno o más monómeros de bajo peso molecular en una polimerización por radicales controlada en ausencia de un poliéter insaturado para producir un macroiniciador, teniendo el primer bloque un peso molecular de al menos 18.000 y que está desprovisto de grupos poliéter colgantes y un segundo bloque que es un homopolímero de un poliéter insaturado lineal o ramificado que tiene un peso molecular de 2000 a 20.000 y de 0,2 a 1 grupos insaturados aptos para polimerización por molécula o un copolímero de dicho poliéter insaturado con uno o más monómeros insaturados de bajo peso molecular aptos para polimerización, estando formado el segundo bloque por medio de copolimerización de un poliéter insaturado con uno o más monómeros de bajo peso molecular en presencia de un macro-iniciador en desarrollo y conteniendo

de 2 a 20 grupos de poliéter colgantes lineales o ramificados que tienen cada uno un peso molecular de 2000 a 20.000.

8. El proceso de la reivindicación 7, en el que el primer bloque es poliestireno.

5 9. El proceso de cualquier reivindicación anterior, en el que las partículas poliméricas sólidas son un termoplástico que tiene una temperatura de reblandecimiento o fusión de al menos 80 °C y una fase líquida de polioliol incluye un poli(polioliol de éter).

10 10. El proceso de cualquier reivindicación anterior, en el que las partículas sólidas poliméricas son un homopolímero o copolímero de estireno.

10 11. El proceso de cualquier reivindicación anterior en el que la dispersión se forma en un proceso de dispersión en masa fundida que incluye las etapas de (a) mezclar el polímero termoplástico en masa fundida con el polioliol líquido en presencia del estabilizador en condiciones suficientes para dispersar el polímero termoplástico fundido en forma de gotas con una fase continua del polioliol líquido y (b) enfriar las gotas de polímero dispersado en el polioliol para solidificar las gotas poliméricas y formar el polioliol polimérico.

15 12. El proceso de cualquier reivindicación anterior en el que se forma la dispersión en un proceso de polimerización *in situ* que incluye las etapas de polimerización de uno o más monómeros de peso molecular bajo en presencia de la fase de polioliol continua y en presencia del estabilizador en condiciones tales que el(los) monómero(s) de bajo peso molecular experimenta(n) polimerización para formar partículas dispersadas en la fase de polioliol continua.

13. Un polioliol polimérico formado en el proceso de cualquier reivindicación anterior.

20

FIGURA 1

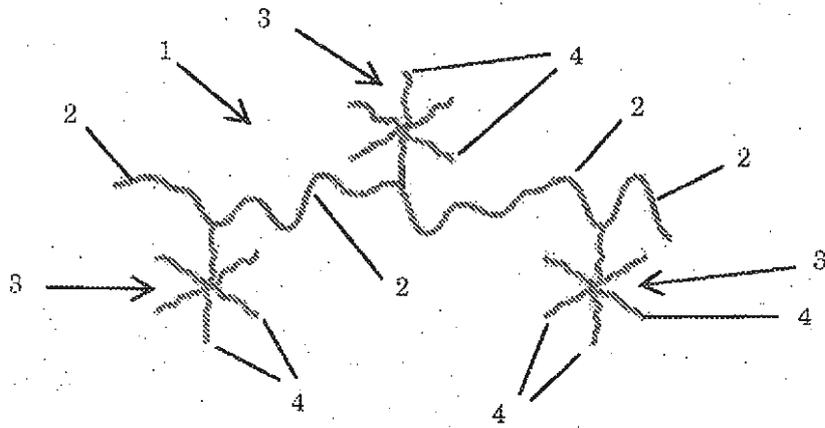


FIGURA 2

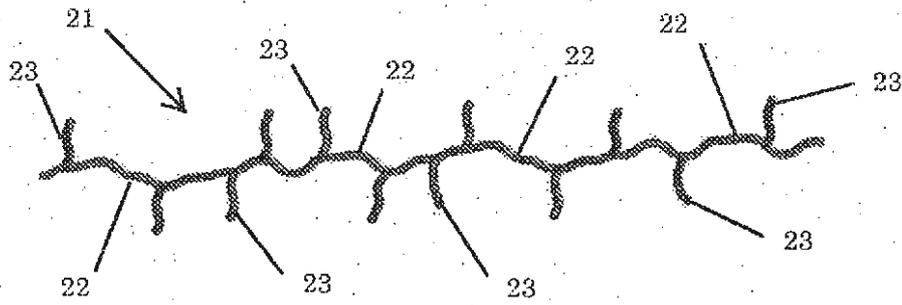


FIGURA 3

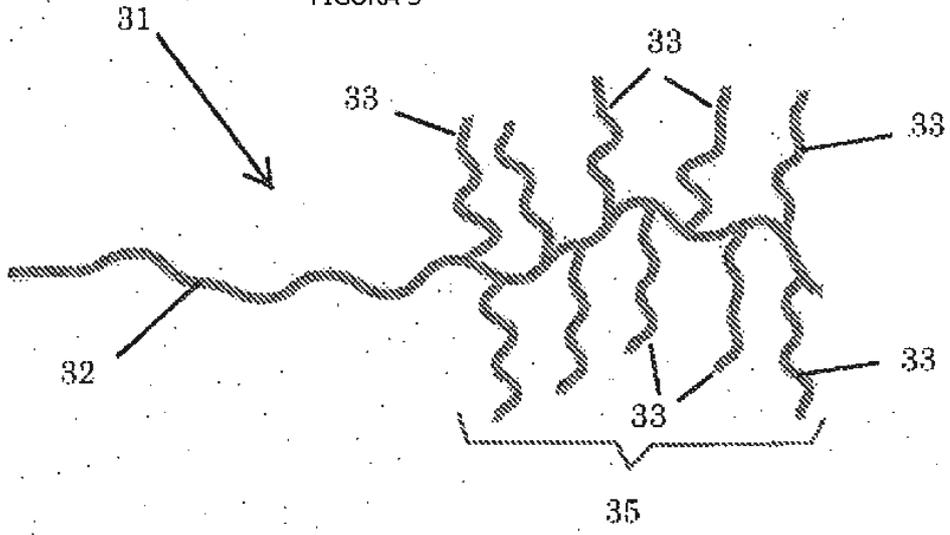


FIGURA 4

