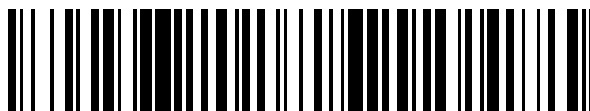


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 086**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2005** **E 05002997 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015** **EP 1568727**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polioles polímeros**

30 Prioridad:

26.02.2004 US 788066

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

08.07.2015

73 Titular/es:

BAYER MATERIALSCIENCE LLC (100.0%)
100 Bayer Road
Pittsburgh, PA 15205, US

72 Inventor/es:

PAZOS, JOSE F. y
HAYES, JOHN E.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 540 086 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

Procedimiento para la producción de polioles polímeros

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un poliol polímero (PMPO) mediante la alcoxilación de un compuesto de partida que tiene átomos de hidrógeno activo en presencia de un catalizador de cianuro bimetálico (DMC) y la polimerización simultánea de un monómero o monómeros insaturados con un iniciador o iniciadores por radicales.

Antecedentes de la invención

- 10 Los polioles polímeros (PMPO) se emplean para la preparación de espumas de poliuretano y elastómeros, y son muy utilizados a escala comercial. Las espumas de poliuretano fabricadas a partir de dichos poliol polímero tienen una amplia diversidad de usos. Los dos tipos principales de espumas de poliuretano son la espuma en bloques y la espuma moldeada. Las espumas de poliuretano en bloque se emplean en aplicaciones de alfombras, mobiliario y camas. Las espumas de poliuretano moldeado se emplean en la industria de la automoción para una amplia gama de aplicaciones.

- 15 Los polioles polímeros generalmente se producen polimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados disueltos o dispersados en un poliol preparado en presencia de un catalizador de radicales libres para formar una dispersión estable de las partículas de poliol en el poliol. Generalmente, los polioles polímeros empleados para producir espumas de poliuretano que tienen propiedades de soporte de carga mayores que los producidos a partir de polioles no modificados se preparan empleando monómeros de acrilonitrilo; sin embargo, muchos de estos polioles polímeros tienen una alta viscosidad no deseada.

- 20 Las espumas de poliuretano que tienen propiedades de soporte de carga altas se producen predominantemente empleando polioles polímeros que se preparan a partir de una mezcla con un alto contenido en monómeros de estireno (por ejemplo, del 65% al 75% de estireno). Sin embargo, los polioles polímeros producidos a partir de dichas mezclas con un alto contenido en monómeros de estireno a menudo no cumplen los requisitos, cada vez más estrictos, de la industria, que incluyen una viscosidad aceptable, unos estrictos requisitos de estabilidad y mayores propiedades de soporte de carga.

- 25 La estabilidad y la baja viscosidad de los polioles polímeros son cada vez más importantes para los fabricantes de espuma de poliuretano, debido al desarrollo de equipos y sistemas sofisticados de gran volumen y alta velocidad para manipular, mezclar y hacer reaccionar los ingredientes que forman el poliuretano. Los polioles polímeros deben cumplir ciertos requisitos de tamaño de partícula mínimo del polímero para evitar taponar o ensuciar los filtros, las bombas y otras partes de este equipo de procesamiento de la espuma en periodos de tiempo relativamente cortos.

- 30 Se han realizado numerosos intentos para producir polioles polímeros que cumplan los anteriores criterios. En particular, la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público Kokai n.º 6-228247 enseña un procedimiento semicontinuo para fabricar un poliol polímero mediante la adición secuencial de monómeros de óxido y su polimerización, seguido de la adición de monómeros de vinilo y su polimerización en el mismo reactor. Aunque la solicitud japonesa abierta a consulta por el público divulga que no es necesario retirar el catalizador de DMC, no sugiere que las etapas del procedimiento puedan ser otra cosa que secuenciales. Por tanto, aunque los expertos en la técnica pueden inferir, después de leer Kokai 6-228247, que los catalizadores de DMC no interfieren con la polimerización por radicales libres, Kokai 6-228247 no proporciona información que indique si la polimerización con radicales libres interfiere con los catalizadores de DMC.

- 35 Un número de investigadores han patentado procedimientos continuos para producir polioles, tales como la patente de EEUU n.º 5.689.012, otorgada a Pazos *et al.*, que divulga un procedimiento continuo para la preparación de polioxialquilén poliéteres empleando catalizadores de DMC como catalizador de la polioxialquilación y empleando la adición continua de óxido de alquileño junto con la adición continua del iniciador y el catalizador a un reactor de oxialquilación continuo. Se dice que los productos de poliéter son excepcionalmente adecuados para su uso en sistemas formadores de polímeros, en particular poliuretanos. En el procedimiento de Pazos *et al.*, la síntesis del poliol comienza con la introducción del catalizador/iniciador en el reactor continuo, el inicio de la oxialquilación, y, a medida que avanza la oxialquilación, la adición continua de catalizador, iniciador y 40 óxido de alquileño, con la retirada continua del producto de poliol. El proceso de Pazos *et al.* añade catalizador "fresco" o catalizador preactivado.

La patente de EEUU n.º 5.777.177, otorgada a Pazos, enseña un procedimiento para fabricar polioles catalizados con cianuro bimetálico que implica fabricar un poliéter poliol polimerizando un epóxido en presencia de un

catalizador de cianuro bimetálico (DMC), un iniciador añadido continuamente (S_c) y, opcionalmente, un iniciador cargado al inicio (S_i). El iniciador añadido continuamente supone al menos aproximadamente 2% en equivalentes del iniciador total utilizado (iniciador total = $S_c + S_i$). Aunque los procedimientos convencionales para fabricar polioles catalizados por DMC cargan todo el iniciador que se va a emplear en el reactor al comienzo de la polimerización, el procedimiento de Pazos añade el epóxido y el S_c continuamente a la mezcla de reacción durante la polimerización.

La patente de EEUU n.º 5.059.641, otorgada a Hayes *et al.*, divulga PMPO de viscosidad muy baja que tienen altas proporciones de estireno/acrilonitrilo y una buena estabilidad, que se producen con polioles modificados con epoxi como dispersantes. El dispersante de poliol modificado con epoxi puede fabricarse mediante uno de tres procedimientos: (1) añadiendo la resina epoxídica internamente al poliol modificado, (2) cerrando la cadena o acoplado un poliol que no contiene una resina epoxídica con dicha resina; o (3) proporcionando la resina epoxídica internamente al poliol y como un cierre o acoplador. Se indica que los polioles modificados con epoxi que tienen una proporción de hidroxilo a epoxi de aproximadamente 8 o menor, fabricados con una de estas técnicas, son mejores dispersantes y proporcionan polioles polímeros con mayor contenido en estireno, mejor estabilidad y propiedades de viscosidad.

El documento EP1273605 (A1) divulga un procedimiento para producir una espuma de poliuretano flexible que presenta una baja resiliencia, una alta absorción de la vibración y una alta durabilidad. Una mezcla que comprende del 95% al 50% en masa de un polioxialquilén poliol producido mediante un catalizador de metal alcalino, y del 5% al 50% en masa de un polioxialquilén poliol producido mediante un catalizador de complejo de cianuro bimetálico, se hace reaccionar con un compuesto de poliisocianato en presencia de un catalizador y un agente de soplado, para producir una espuma de poliuretano flexible que tiene una frecuencia de resonancia como máximo de 3,7 Hz, una proporción de resonancia como máximo de 3,5 y una resiliencia al impacto como máximo del 70%. La referencia no divulga ni sugiere alcoxilar un compuesto iniciador y simultáneamente polimerizar un monómero insaturado en un reactor.

El documento US 5.689.012 divulga un procedimiento continuo para la preparación de polioxialquilén poliéteres empleando catalizadores de DMC como catalizador de la polioxialquilación que emplea la adición continua de óxido de alquileo junto con la adición continua del iniciador y el catalizador a un reactor de oxialquilación continuo. A pesar de la introducción continua del iniciador, la distribución de peso molecular del producto de poliéter es bastante estrecha, según se indica mediante la polidispersión excepcionalmente baja del producto. La presencia de especies de bajo peso molecular durante la mayor parte de la polioxialcoxilación también elimina sustancialmente las fracciones de peso molecular muy alto que tienen unos pesos moleculares mayores que 100.000 Da, de nuevo sin ampliar de modo apreciable la distribución de peso molecular. Mediante la extracción del producto de poliéter de peso molecular intermedio o la desviación de una porción del producto final para preparar una mezcla de catalizador/iniciador pueden lograrse unas velocidades de reacción rápidas y sostenidas empleando iniciadores de bajo peso molecular. Pueden lograrse unas proporciones de construcción continua mayores que 0,98. La referencia no divulga ni sugiere alcoxilar un compuesto iniciador y simultáneamente polimerizar un monómero insaturado en un reactor.

Numerosas patentes describen la preparación continua y semicontinua de PMPO, que incluyen procedimientos en los que el poliol de base es un poliol catalizado con DMC. Hasta la fecha, según se ejemplifica en estas patentes, el procedimiento es secuencial, es decir, primero se prepara un poliol que se hace reaccionar con monómeros insaturados en una etapa posterior.

Por tanto, en la técnica es necesario un procedimiento simultáneo para preparar un poliol polímero (PMPO) directamente a partir de un compuesto iniciador que tiene átomos de hidrógeno activo, un óxido u óxidos de alquileo, un catalizador de cianuro bimetálico (DMC), un monómero o monómeros insaturados, y un iniciador o iniciadores por radicales.

Sumario de la invención

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un poliol polímero (PMPO) directamente a partir de un compuesto o compuestos iniciadores que tienen átomos de hidrógeno activo, en presencia de un catalizador de cianuro bimetálico (DMC), un monómero o monómeros insaturados, un iniciador o iniciadores por radicales y, opcionalmente, estabilizantes de PMPO, mediante la alcoxilación del compuesto o compuestos iniciadores y la polimerización simultánea del monómero o monómeros insaturados con el iniciador o iniciadores por radicales. Debido a que el procedimiento de la invención se realiza en un recipiente, se elimina la necesidad de procedimientos de múltiples etapas y, así, se emplean con más eficacia los reactores y los tanques de almacenamiento. El procedimiento de la presente invención puede ser continuo o semicontinuo, y los polioles polímeros producido con él pueden emplearse en la preparación de espumas de poliuretano y elastómeros.

Estas y otras ventajas y beneficios de la presente invención serán evidentes a partir de la descripción detallada de la invención que se presenta a continuación.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar un poliol polímero (PMPO) que implica combinar en un reactor al menos un compuesto iniciador que contiene átomos de hidrógeno activo, un catalizador de cianuro bimetálico (DMC), al menos un monómero insaturado, al menos un iniciador por radicales, al menos un óxido de alquileo y, opcionalmente, al menos un estabilizante de poliol polímero (PMPO), alcoxilar el iniciador y simultáneamente polimerizar el monómero con al menos un iniciador por radicales y retirar el poliol polimerizado (PMPO) del reactor.

10 La presente invención también proporciona un procedimiento continuo para preparar un poliol polímero (PMPO) que implica a) introducir, en un reactor continuo, suficiente mezcla de catalizador de DMC/iniciador inicial para iniciar la polioxiálquilación del iniciador inicial después de la introducción de óxido de alquileo al reactor, b) introducir continuamente en el reactor al menos un iniciador añadido continuamente, c) introducir continuamente en el reactor catalizador de DMC fresco y/o más mezcla de catalizador de DMC/iniciador de forma que se mantenga la actividad catalítica, d) introducir continuamente en el reactor al menos un monómero insaturado, e) introducir continuamente en el reactor al menos un iniciador por radicales, f) introducir continuamente en el reactor al menos un óxido de alquileo para producir un producto de poliol polímero, y g) retirar continuamente el producto de poliol polímero del reactor, en el que el procedimiento alcoxila el iniciador que tiene átomos de hidrógeno activo y simultáneamente polimeriza el monómero insaturado con dicho al menos un iniciador por radicales.

20 El compuesto iniciador en el procedimiento de la invención puede ser cualquier compuesto que tenga átomos de hidrógeno activos. Los compuestos iniciadores preferidos incluyen, pero no se limitan a compuestos que tienen un peso molecular numérico medio de 18 a 2.000, más preferiblemente de 62 a 2.000, y que tienen de 1 a 8 grupos hidroxilo. Los ejemplos de dichos compuestos iniciadores incluyen, pero no se limitan a polioxiisopropilén polioles, polioxiisopropilén polioles, politetrametilén éter glicoles, glicerol, glicerol propoxilados, propilenglicol, etilenglicol, tripropilenglicol, trimetilolpropano, alcoholes alifáticos alcoxilados, bisfenol A, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, almidón degradado, agua y sus mezclas.

30 En las realizaciones del procedimiento de la invención en el que el procedimiento es continuo, el iniciador utilizado para preparar la mezcla de catalizador de DMC/iniciador es preferiblemente un iniciador oligomérico, lo más preferiblemente un oligómero oxialquilado basado en el mismo iniciador de bajo peso molecular cuya adición continua se emplea en el procedimiento continuo. Por ejemplo, cuando se añade continuamente propilenglicol al reactor, un iniciador oligomérico adecuado útil para preparar la mezcla de catalizador activado/iniciador sería un polioxiisopropilenglicol de 300 Da a 1.000 Da de peso molecular. El mismo iniciador oligomérico sería adecuado para su uso cuando el dipropilenglicol o el agua sean los iniciadores añadidos continuamente. Cuando la glicerina sea el iniciador añadido continuamente, se emplea de forma ventajosa un poliol de glicerina oxipropilado con un peso molecular de 400 Da a 1.500 Da. Sin embargo, una característica del presente procedimiento es la capacidad de utilizar iniciadores fundamentalmente monoméricos, tales como etilenglicol, propilenglicol y similares. Así, el iniciador utilizado para preparar la mezcla de catalizador/iniciador puede ser el mismo que el iniciador añadido continuamente.

40 El iniciador añadido continuamente puede ser agua, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butilenglicoles, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, trietilolpropano, pentaeritritol, α -metilglucósido, hidroximetil-, hidroxietil- e hidroxipropilglucósidos, sorbitol, manitol, sacarosa, tetrakis[2-hidroxietil y 2-hidroxipropil]etilendiaminas y otros iniciadores utilizados habitualmente. También son adecuados iniciadores monofuncionales, tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, y similares, así como fenol, catecol, 4,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, etc. Otros iniciadores adecuados incluyen los descritos en las patentes de EEUU n.^{os} 3.900.518; 3.941.849; y 4.472.860.

50 El iniciador añadido continuamente puede ser fundamentalmente cualquier polímero o copolímero de polioxiálquileo o un iniciador adecuado para su producción, que tenga un peso molecular menor que el peso del producto deseado. Así, el peso molecular del iniciador añadido continuamente puede variar de 18 Da (agua) a 45.000 Da (polioxiálquileo poliol de alto peso molecular). Se prefiere en gran medida emplear iniciadores añadidos continuamente con un peso molecular menor que 1.000 Da, preferiblemente menor que 500 Da, y lo más preferiblemente menor que 300 Da.

55 El término "continuo", tal como se emplea en la presente, puede definirse como un modo de adición de un catalizador o reactante pertinente de tal manera que se mantenga una concentración eficaz del catalizador o reactante de un modo sustancialmente continuo. La entrada del catalizador, por ejemplo, puede ser

verdaderamente continua o puede ser en incrementos graduales espaciados de una forma relativamente cercana. De modo similar, la adición continua del iniciador puede ser verdaderamente continua, o puede ser gradual. La adición gradual de un catalizador o un reactivo de tal manera que la concentración del material añadido disminuye hasta casi cero en algún momento anterior a la siguiente adición gradual no le quita valor al presente procedimiento. Sin embargo, es preferible que la concentración del catalizador se mantenga sustancialmente al mismo nivel durante la mayoría del desarrollo de la reacción continua, y que el iniciador de bajo peso molecular esté presente durante la mayoría del procedimiento. La adición gradual del catalizador y/o reactante que no afecte sustancialmente a la naturaleza del producto sigue siendo "continua" en el sentido en el que se emplea este término en la presente.

Los óxidos de alquileo útiles en el presente procedimiento incluyen, pero no se limitan a óxido de etileno, óxido de propileno, oxetano, óxido de 1,2- y 1,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorohidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, y los óxidos de alquileo superior, tales como óxidos de α -alquileo C_5 - C_{30} . En general, no resulta deseable emplear óxido de etileno solo, sino que pueden utilizarse de forma eficaz mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno con un alto contenido en óxido de etileno, es decir, hasta 85% molar. Se prefiere el óxido de propileno o mezclas de óxido de propileno con óxido de etileno u otro óxido de alquileo. También pueden emplearse otros monómeros polimerizables, por ejemplo, anhídridos y otros monómeros, según se describe en las patentes de EEUU n.ºs 3.404.109, 5.145.883 y 3.538.043.

El procedimiento de la presente invención puede emplear cualquier catalizador de cianuro bimetalico (DMC). Los catalizadores de cianuro bimetalico (DMC) adecuados son muy conocidos por los expertos en la técnica. Los catalizadores de complejo de cianuro bimetalico (DMC) son complejos no estequiométricos de un agente complejante orgánico de bajo peso molecular y, opcionalmente, otros agentes complejantes, con una sal de cianuro bimetalico, por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc.

Los ejemplos de catalizadores de complejo de cianuro bimetalico (DMC) incluyen los adecuados para la preparación de polioxilalquilén poliéter polioles de baja insaturación, tales como los descritos en las patentes de EEUU n.ºs 3.427.256; 3.427.334; 3.427.335; 3.829.505; 4.472.560; 4.477.589; y 5.158.922. Los catalizadores de cianuro bimetalico (DMC) más preferidos en el procedimiento de la presente invención son aquellos capaces de preparar poliéter polioles de insaturación "ultrabaja". Estos catalizadores se describen en las patentes de EEUU n.ºs 5.470.813, 5.482.908, y 5.545.601. Los más preferidos en el procedimiento de la presente invención son los catalizadores de hexacianocobaltato de cinc preparados según los procedimientos descritos en la patente de EEUU n.º 5.482.908.

La concentración del catalizador se elige para asegurar un buen control de la reacción de polioxilalquilación bajo las condiciones de reacción dadas. La concentración del catalizador está preferiblemente en el intervalo del 0,0005% en peso al 1% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,001% en peso al 0,1% en peso, y lo más preferiblemente en el intervalo del 0,001% al 0,01% en peso, basado en la cantidad de poliéter poliol que se va a producir. El catalizador puede estar presente en el procedimiento de la presente en una cantidad que varía entre cualquier combinación de estos valores, que incluyen los valores indicados.

Tal como saben los expertos en la técnica, puede incluirse un ligando complejante orgánico con el catalizador de DMC. Cualquier ligando complejante orgánico puede ser parte del catalizador de DMC en el procedimiento de la presente invención, tales como los ligandos complejantes orgánicos descritos en las patentes de EEUU n.ºs 3.404.109, 3.829.505, 3.941.849, 5.158.922 y 5.470.813, así como en los documentos EP 700 949, EP 761 708, EP 743 093, WO 97/40086 y JP 4145123. Estos ligandos complejantes orgánicos incluyen compuestos orgánicos hidrosolubles con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de DMC. Como ligandos complejantes orgánicos se prefieren los alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Los ligandos complejantes orgánicos más preferidos incluyen alcoholes alifáticos hidrosolubles, tales como, por ejemplo, etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol y terc-butanol. El más preferido es el terc-butanol.

Los catalizadores de DMC en el procedimiento de la presente invención pueden contener opcionalmente al menos un polímero funcionalizado. Un "polímero funcionalizado", tal como se emplea en la presente, es un polímero o su sal que contiene uno o más grupos funcionales que incluyen oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo o halógeno. Los ejemplos de polímeros funcionalizados preferidos en el procedimiento de la invención incluyen, pero no se limitan a a poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitano de polialquilenglicol, éteres de glicidilo de polialquilenglicol, poli(acrilamidas), poli(acrilamida-co-ácidos acrílicos), poli(ácidos acrílicos), poli(ácido acrílico-co-ácidos maleicos), poli(N-vinilpirrolidona-co-ácidos acrílicos), poli(ácido acrílico-co-estirenos) y sus sales, ácidos maleicos, estirenos y copolímeros del anhídrido maleico y sus sales, copolímeros en bloque compuestos de alcoholes estoxilados de cadena ramificada, alcoholes alcoxilados, tales como NEODOL (comercializado por Shell Chemical Company), poliéter, poli(acrilonitrilos), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), poli(vinil metil éteres), poli(vinil etil éteres), poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), poli-N-vinilpirrolidonas, poli(vinil metil

cetonas), poli(4-vinilfenoles), polímeros de oxazolina, polialquileniminas, hidroxietilcelulosa, poliacetales, éteres de glicidilo, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polihidroxicos, ácidos biliarés y sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados y compuestos tensioactivos o activos en la interfase. Los poliéter polioles son los compuestos que se emplean más preferiblemente en el procedimiento de la presente invención.

Cuando se emplean, los polímeros funcionalizados pueden estar presentes en el catalizador de DMC en una cantidad del 2% al 80% en peso, preferiblemente del 5% al 70% en peso, y más preferiblemente del 10% al 60% en peso, basado en el peso total del catalizador de DMC. Los polímeros funcionalizados pueden estar presentes en el catalizador de DMC en una cantidad que varía entre cualquier combinación de estos valores, que incluyen los valores indicados.

El catalizador de DMC puede o no ser activado antes de su uso en el procedimiento de la invención. La activación, cuando se desee, implica mezclar el catalizador con una molécula iniciadora que tenga el número deseado de átomos de hidrógeno oxialquilables, y añadir óxido de alquileo, preferiblemente óxido de propileno u otros óxidos de alquileo superior bajo presión, y controlar la presión del reactor. El reactor puede mantenerse, de forma ventajosa, a una temperatura de 90 °C a 150 °C, más preferiblemente de 100 °C a 140 °C, y lo más preferiblemente de 110 °C a 130 °C. Una disminución perceptible en la presión en el reactor indica que el catalizador ha sido activado. Puede utilizarse el mismo óxido de alquileo que el empleado en la producción de PMPO para preparar el catalizador activado, o puede emplearse un óxido de alquileo diferente. Con óxidos de alquileo superior que tengan una baja presión de vapor, puede emplearse un óxido de alquileo volátil, tal como óxido de etileno, oxetano, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, u óxido de isobutileno, en lugar o junto con el óxido de alquileo superior para facilitar el control de la presión. Como alternativa, pueden emplearse otros procedimientos para medir la concentración de óxido de alquileo (GC, GC/MS, HPLC, etc.). Una reducción perceptible en la concentración de óxido de alquileo libre indica la activación.

Una característica particularmente ventajosa de la presente invención es la capacidad para emplear catalizadores de DMC "frescos" sin activación. La activación del catalizador de DMC, tal como se describió anteriormente en la presente, no solo implica que el operario deba prestar más atención, aumentando con ello el coste del procesamiento, sino que se necesita un recipiente de reacción presurizado, que también aumenta los costes de capital. El catalizador "fresco", tal como se emplea en la presente, es un catalizador de DMC no activado que se prepara fresco, es decir, un catalizador de DMC no activado en forma sólida o en forma de una suspensión en el iniciador de bajo peso molecular, el iniciador de bajo peso molecular polioxialquilado, o un líquido no iniciador. Lo más preferiblemente, toda o una porción sustancial de la fase líquida de una mezcla de catalizador de DMC fresco incluirá el mismo iniciador de bajo peso molecular empleado para la adición continua del iniciador, un iniciador de bajo peso molecular polioxialquilado. La capacidad del procedimiento de la invención para emplear un catalizador de DMC no activado fresco permite un ahorro significativo en la producción comercial de polioles polímeros.

Los monómeros insaturados adecuados para su uso en el procedimiento de la invención incluyen, pero no se limitan a butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,7-octadieno, estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α -metilestireno, metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, estirenos sustituidos, tales como cianoestireno, fenilestireno, ciclohexilestireno, bencilestireno, nitroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, acetoxiestireno, que incluyen estirenos halogenados, 4-vinilbenzoato de metilo, fenoxiestireno, sulfuro de p-vinildifenilo, óxido de p-vinilfenilfenilo, monómeros acrílicos y acrílicos sustituidos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de octilo, α -etoxiacrilato de etilo, α -acetoaminoacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dibencilacrilamida, N-butylacrilamida, metacrililformamida, vinil ésteres, vinil éteres, vinil cetonas, acetato de vinilo, alcohol vinílico, butirato de vinilo, isopropenilacetato, formiato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, metoxiacetato de vinilo, benzoato de vinilo, viniltolueno, vinilnaftaleno, vinil metil éter, vinil etil éter, vinil propil éteres, vinil butil éteres, vinil 2-etilhexil éter, vinil fenil éter, vinil 2-metoxietil éter, metoxibutadieno, vinil 2-butoxietil éter, 3,4-dihidro-1,2-pirano, 2-butoxi-2'-viniloxi dietil éter, vinil 2-etilmercaptoetil éter, vinil metil cetona, vinil etil cetona, vinil fenil cetona, sulfuro de viniletilo, vinil etil sulfona, N-metil-N-vinil acetamida, N-vinilpirrolidona, vinilimidazol, sulfuro de divinilo, sulfóxido de divinilo, divinil sulfona, vinilsulfonato de sodio, sulfonato de metilvinilo, N-vinilpirrol, fumarato de dimetilo, maleato de dimetilo, ácido maleico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico, itaconato de monometilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de glicidilo, alcohol alílico, monoésteres de glicol del ácido itacónico, vinilpiridina, anhídrido maleico, maleimida, maleimidias N-sustituidas, tales como N-fenilmaleimida y similares. Los monómeros insaturados preferidos en la presente invención son el estireno y el acrilonitrilo.

La cantidad de monómero o monómeros de vinilos introducida en el reactor se selecciona para lograr el contenido en sólidos de polímero de vinilo deseado en el producto de poliol polímero final. El nivel de sólidos puede variar

desde un valor tan pequeño como 5% en peso hasta 45% en peso, preferiblemente del 10% en peso al 30% en peso, lo más preferiblemente desde 15% en peso al 25% en peso, basado en el peso total de los componentes. Si se desea un poliol polímero con un contenido en sólidos menor, el contenido en sólidos puede disminuir mediante la dilución del poliol con mayor contenido en sólidos con más cantidad del mismo poliol base u otro poliol no polímero, o mediante una mezcla con un poliol polímero con un contenido en sólidos menor.

Como los iniciadores por radicales preferidos en el procedimiento de la invención se encuentran los iniciadores de la polimerización vinílica del tipo de radicales libres, tales como los peróxidos y los azocompuestos. Los ejemplos específicos incluyen 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), peróxido de dibenzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de di-t-butilo, carbonato de peróxido de diisopropilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, perneodecanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, percrotonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, perftalato de di-t-butilo y 2,2'-azobis(2-metilbutan-nitrilo) disponible en DuPont como VAZO 67.

La concentración del iniciador por radicales libres en la formulación no es crítica y puede variar dentro de amplios límites. Como un intervalo representativo, la concentración puede variar del 0,01% al 5,0% en peso o mayor, basado en el peso total de los componentes. El iniciador por radicales libres y la temperatura deben seleccionarse de modo que el iniciador tenga una tasa de descomposición razonable con respecto al tiempo de mantenimiento en el reactor para un reactor de flujo continuo o el tiempo de alimentación para un reactor semicontinuo.

El procedimiento de la presente invención puede incluir opcionalmente uno o más estabilizantes del poliol polímero (PMPO). Los estabilizantes adecuados son los conocidos en la técnica que estabilizan los polioles polímeros preparados mediante procedimientos tradicionales. El estabilizante puede estar exento de insaturación inducida, tales como los descritos en la patente de EEUU n.º 5.059.541. El estabilizante puede contener insaturaciones inducidas reactivas que se preparan, en general, mediante la reacción del compuesto insaturado reactivo seleccionado con un poliol. La expresión "compuesto insaturado inducido reactivo" se refiere a cualquier compuesto capaz de formar un aducto con un poliol, directa o indirectamente, y que tiene dobles enlaces carbono-carbono que son reactivos de forma adecuada con el sistema de monómeros concreto que se está utilizando. De modo más específico, se prefieren los compuestos que contienen una α,β -insaturación. Los compuestos adecuados que cumplen estos criterios incluyen los maleatos, fumaratos, acrilatos y metacrilatos. Aunque no son compuestos α,β -insaturados, los aductos de poliol formados a partir de vinilbencenos sustituidos, tales como clorometilestireno, puede utilizarse también. Los ejemplos ilustrativos de compuestos α,β -insaturados adecuados que pueden emplearse para formar el estabilizante precursor incluyen anhídrido maleico, ácido fumárico, fumaratos de dialquilo, maleatos de dialquilo, maleatos de glicol, fumaratos de glicol, metacrilato de isocianatoetilo, isocianato de 1,1-dimetil-m-isopropenilbencilo, metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, ácido acrílico y metacrílico y sus anhídridos, cloruro de metacroilo y metacrilato de glicidilo. El nivel de insaturación etilénica en el estabilizante precursor puede variar ampliamente. Los niveles mínimo y máximo de insaturación están limitados por la estabilidad de dispersión que el estabilizante precursor es capaz de impartir a la composición de poliol polímero. El nivel de insaturación específico utilizado dependerá también del peso molecular del poliol empleado para preparar el estabilizante precursor. Más en concreto, unos niveles de insaturación de al menos 0,04 meq/gm hasta 0,10 meq/gm son particularmente adecuados. El estabilizante también puede ser un estabilizante preformado o contener sólidos que actúen como "semillas". Las referencias a estabilizantes preformados y "semillas" incluyen las patentes de EEUU n.ºs 5.488.086; 6.013.731; 5.990.185; 6.455.603; 5.814.699; 5.196.476; y la solicitudes publicadas de EEUU n.ºs 2003-0220410, y 2003-0181598.

El procedimiento de producción de polioles polímeros simultáneo de la presente invención puede ser continuo o semicontinuo. En el procedimiento semicontinuo, el recipiente del reactor debe estar equipado preferiblemente con un medio de agitación eficaz, por ejemplo, un agitador de tipo impulsor o un bucle de recirculación. Puede ponerse en práctica un procedimiento continuo en uno o más reactores en serie, facilitando el segundo reactor la reacción sustancialmente completa de los monómeros con extracciones continuas del producto, o puede realizarse en un reactor tubular continuo con adiciones graduales de monómeros a lo largo de la longitud del reactor. El primer reactor preferiblemente debe ser un reactor de retromezclado continuo agitado. Los componentes se bombean en el primer reactor continuamente a través de un mezclador en línea para asegurar el mezclado completo de los componentes antes de que entren en el reactor. Los contenidos del reactor se mezclan bien con un tiempo de residencia de al menos 8 minutos, preferiblemente más de 30 minutos. Los tiempos de residencia generalmente son entre una y ocho horas. El producto del primer reactor se recoge a medida que fluye continuamente hacia afuera del reactor a través de un regulador de retropresión, que preferiblemente se ha ajustado para impartir cierta retropresión positiva al reactor.

El procedimiento de la invención también puede realizarse en presencia de un disolvente orgánico, un moderador de la reacción y/o un agente de transferencia de cadena. Los ejemplos de estos materiales incluyen, pero no se limitan a benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, hexano, mercaptanos, tales como dodecilmercaptano, hidrocarburos halogenados, en particular los que contienen bromo y/o yodo, y similares, y enol-éteres.

Después de la polimerización, los constituyentes volátiles, en particular los procedentes del disolvente y los restos de monómeros, preferiblemente se destilan del producto mediante una destilación al vacío, opcionalmente en un evaporador de película descendente o capa fina. El producto sin monómeros puede utilizarse tal cual o puede filtrarse para eliminar cualquier partícula grande que se haya podido crear.

- 5 Los polioles polímeros fabricados mediante el procedimiento de la invención son adecuados para la preparación de espumas de poliuretano y elastómeros.

Ejemplos

La presente invención se ilustra más a fondo, pero sin limitación, mediante los siguientes ejemplos. Se emplean los siguientes materiales en los ejemplos:

- 10 **Catalizador de DMC:** catalizador de hexacianocobaltato de cinc fabricado fundamentalmente según la patente de EEUU n.º 5.482.908,

Poliol A: n.º OH 56, triol iniciador omni-PO, fabricado según el presente ejemplo 1,

Poliol B: dispersante n.º 6 según la patente de EEUU n.º 5.059.641,

- 15 **Poliol C:** n.º OH 112, triol iniciador que contiene 6% en peso de óxido de etileno y 180 ppm de catalizador de DMC activado,

VAZO 67: 2,2'-azo-bis(2-metilbutan-nitrilo) disponible en DuPont, y

LHT-240: n.º OH 240, triol omni-PO, disponible en Bayer Polymers LLC.

Ejemplo 1: Preparación del polioliol A (iniciador activado)

- 20 Un reactor de un litro (Parr Instrument Co.) se cargó con un iniciador activado de triol de 1500 PM (300 g) que contiene catalizador de DMC (150 ppm). Se prepararon dos alimentaciones: un recipiente de presión de 11,35 litros (3 galones) (Pope Scientific Inc.) se cargó con óxido de propileno (PO) (8800 g) y un recipiente de presión de 3,78 l (1 galón) (Pope Scientific Inc.) se cargó con una mezcla de 41% de LHT-240 y 59% de un iniciador activado de triol de 1500 PM (2989 g) que contiene catalizador de DMC (150 ppm).

- 25 El reactor se calentó hasta 130 °C mientras se ejerce un vacío y se aísla. Se añadió óxido de propileno (30 g) y se detuvo la alimentación. Después de tres minutos la presión disminuyó desde 137,89 kPa (20 psia) a 6,89 kPa (1 psia). La alimentación de PO continuó a 6 g/min hasta que se añadió un total de 300 g de PO. Se detuvo la alimentación. En este momento, la presión en el reactor era de 20,68 kPa (3 psia). Un regulador de retropresión entre el reactor y el recipiente de recolección se ajustó a 372,32 kPa (54 psia) y se abrió la válvula conectada al regulador de retropresión. Se iniciaron ambas alimentaciones (6,6 g/min para PO y 3,4 g/min para la mezcla de iniciador activado). Las alimentaciones continuaron hasta que el producto empezó a rebosar del reactor y llenó el
- 30 recipiente de recolección. Cuando se calculó que había 400 g en el recipiente de recolección, el recipiente se calentó hasta 130 °C. Cuando había 700 g en el recipiente, el flujo se desvió hacia un tanque de decantación durante cinco minutos a medida que el polioliol se destilaba y se drenaba. De esta forma se recogieron siete "cortes" con cinco tiempos de residencia (5000 g). En este momento, el reactor se aisló y se enfrió mientras estaba lleno de
- 35 un triol omni-PO con un número de hidroxilo de aproximadamente 56. El corte final presentaba un n.º OH de 55,2 meq/g de KOH y 0,004 de insaturación.

Ejemplo 2: Preparación de PMPO mediante un procedimiento continuo

Se prepararon dos alimentaciones como se detalla a continuación:

Alimentación A		Alimentación B	
VAZO 67	26,4 g	óxido de propileno	8800,0 g
estireno	489,0 g		
acrilonitrilo	238,0 g		
1,5K iniciador activado*	1322,0 g		
LHT-240	925,0 g		

* 1,5K iniciador activado contiene 150 ppm de catalizador de DMC

El reactor del ejemplo 1 (con el poliol A producido en el ejemplo 1) se abrió al regulador de retropresión, que estaba ajustado a 372,32 kPa (54 psia). El reactor se calentó hasta 115 °C y comenzaron ambas alimentaciones A y B. Las velocidades de alimentación empleadas fueron de 4,5 g/min para la alimentación A y 6,6 g/min para la alimentación B (PO). Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1. Para recoger una fracción, el flujo se desvió hacia un tanque de decantación y el material en el recipiente de recolección se destiló. Se introdujo un total de 896 g de alimentación B (PO) y 568 g de alimentación A en el reactor antes de detener el ensayo. Los contenidos del reactor se analizaron para la viscosidad de 12,18 cm²/g (1218 cst) a 25 °C y el tamaño de partícula (el diámetro medio era de 2,52 micrómetros). El poliol polímero tenía un n.º OH de 50 meq/g de KOH.

10 Ejemplo 3: Preparación de PMPO mediante un procedimiento continuo

Se siguió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 para proporcionar un reactor completo de poliol A. Esta reacción se realizó a 115 °C. La reacción se detuvo y se prepararon dos nuevas alimentaciones como se detalla a continuación.

Alimentación A		Alimentación B	
1,5K iniciador activado*	1744 g (58,1%)	acrilonitrilo	257 g (4,7%)
LHT-240	1221 g (40,7%)	estireno	530 g (9,6%)
VAZO 67	(1,1%)	óxido de propileno	4731 g (85,7%)
Total	3000 g	Total	5518 g
* 1,5K iniciador activado contiene 150 ppm de catalizador de DMC			

Las dos alimentaciones se pusieron en marcha, introduciendo 3,5 g/min para la alimentación A y 7,7 g/min para la alimentación B. Estas velocidades de alimentación introducen 10% de sólidos. Se recogieron 9 fracciones de 650 g para un total de seis tiempos de residencia. Las fracciones 8 y 9 se analizaron. La viscosidad fue de 11,56 cm²/s (1156 cat) a 25 °C. El tamaño medio de partícula fue de 6,7 micrómetros de diámetro. El poliol polímero producido tenía un n.º OH de 50 meq/g de KOH.

20 Ejemplo 4: Preparación de PMPO mediante un procedimiento semicontinuo (profético)

Mezcla de alimentación

óxido de propileno	791 g
óxido de etileno	140 g
estireno	280 g
acrilonitrilo	120 g
VAZO 67	10 g

Un recipiente de presión de dos litros se carga con poliol A (233 g), poliol B (36 g) y catalizador de DMC (0,035 g). Con agitación, los contenidos del reactor se calientan al vacío mientras se purga con nitrógeno hasta 120 °C y se mantiene a 120 °C durante 15 minutos. Después de detener el vacío y la purga de nitrógeno, se añaden aproximadamente 30 g de la mezcla de alimentación al reactor a lo largo de un periodo de aproximadamente 10 minutos. La alimentación se detiene para asegurarse de que la presión en el reactor disminuya. Después de confirmar la activación, el resto de la mezcla de alimentación se añade al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de aproximadamente 3 horas a 120 °C con agitación. Tras completar la adición, la dispersión se mantiene a la temperatura de reacción durante 0,25 a 0,5 horas. La mezcla de reacción se destila de los monómeros residuales durante 1,5-2,5 horas a 110-130 °C y menos de 5 mm Hg, produciendo un producto de poliol polímero que tiene un número de hidroxilo de aproximadamente 36 meq/g de KOH.

Ejemplo 5: Preparación de PMPO mediante un procedimiento semicontinuo (profético)

Mezcla de alimentación

óxido de propileno	840 g
óxido de etileno	111 g
glicerina	16,1 g
propilenglicol	3,1 g
estireno	280 g
acrilonitrilo	120 g
VAZO 67	10 g

- 5 Un recipiente de presión de dos litros se carga con poliol C (194 g) y poliol B (36 g). Con agitación, los contenidos del reactor se calientan al vacío mientras se purga con nitrógeno hasta 120 °C y se mantiene a 120 °C durante 15 minutos. Después de detener el vacío y la purga de nitrógeno, se añaden aproximadamente 30 g de la mezcla de alimentación al reactor a lo largo de un periodo de aproximadamente 10 minutos. La alimentación se detiene para asegurarse de que la presión en el reactor disminuya. Después de confirmar la activación, el resto de la mezcla de alimentación se añade al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de aproximadamente 3 horas a 120 °C con agitación. Tras completar la adición, la dispersión se mantiene a la temperatura de reacción durante 0,25 a 0,5 horas. La mezcla de reacción se destila de los monómeros residuales durante 1,5-2,5 horas a 110-130 °C y menos de 5 mm Hg, produciendo un producto de poliol polímero que tiene un número de hidroxilo de aproximadamente 36 meq/g de KOH.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para preparar un poliol polímero (PMPO) que comprende combinar en un reactor:

al menos un compuesto iniciador que contiene átomos de hidrógeno activo,
un catalizador de cianuro bimetálico (DMC),

al menos un monómero insaturado, al menos un iniciador por radicales, y
al menos un óxido de alquileo,

opcionalmente, al menos un estabilizante de poliol polímero (PMPO);

producir el poliol polímero (PMPO) mediante la alcoxilación del iniciador y simultáneamente la polimerización del monómero con al menos un iniciador por radicales; y retirar el poliol polimerizado (PMPO) del reactor.

2.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un compuesto iniciador es elegido de polioxipropilén polioles, polioxietilén polioles, politetrametilén éter glicoles, glicerol, gliceroles propoxilados, propilenglicol, etilenglicol, tripropilenglicol, trimetilolpropano, alcoholes alifáticos alcoxilados, bisfenol A, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, almidón degradado, agua y sus mezclas.

3.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un monómero insaturado es elegido de butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,7-octadieno, estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α -metilestireno, metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, cianoestireno, fenilestireno, ciclohexilestireno, bencilestireno, nitroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, acetoxiestireno, estirenos halogenados, 4-vinilbenzoato de metilo, fenoxiestireno, sulfuro de p-vinildifenilo, óxido de p-vinilfenilfenilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de octilo, α -etoxiacrilato de etilo, α -acetoaminoacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dibencilacrilamida, N-butilacrilamida, metacrililformamida, vinil ésteres, vinil éteres, vinil cetonas, acetato de vinilo, alcohol vinílico, butirato de vinilo, isopropenilacetato, formiato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, metoxiacetato de vinilo, benzoato de vinilo, viniltolueno, vinilnaftaleno, vinil metil éter, vinil etil éter, vinil propil éteres, vinil butil éteres, vinil 2-etilhexil éter, vinil fenil éter, vinil 2-metoxietil éter, metoxibutadieno, vinil 2-butoxietil éter, 3,4-dihidro-1,2-pirano, 2-butoxi-2'-viniloxi dietil éter, vinil 2-etilmercaptoetil éter, vinil metil cetona, vinil etil cetona, vinil fenil cetona, sulfuro de viniletilo, vinil etil sulfona, N-metil-N-vinil acetamida, N-vinilpirrolidona, vinilimidazol, sulfuro de divinilo, sulfóxido de divinilo, divinil sulfona, vinilimidazol de sodio, sulfuro de divinilo, sulfóxido de divinilo, divinil sulfona, vinilsulfonato de sodio, sulfonato de metilvinilo, N-vinilpirrol, fumarato de dimetilo, maleato de dimetilo, ácido maleico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido itacónico, itaconato de monometilo, metacrilato de t-butilaminoetil, metacrilato de dimetilaminoetil, acrilato de glicidilo, alcohol alílico, monoésteres de glicol del ácido itacónico, vinilpiridina, anhídrido maleico, maleimida, y maleimidias N-sustituidas.

4.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un monómero insaturado es una mezcla de estireno y acrilonitrilo.

5.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un iniciador por radicales es elegido de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), peróxido de dibenzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de di-t-butilo, carbonato de peróxido de diisopropilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, perneodecanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, percrotonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, perftalato de di-t-butilo y 2,2'-azobis(2-metilbutan-nitrilo).

6.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un iniciador por radicales es 2,2'-azobis(2-metilbutan-nitrilo).

7.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un óxido de alquileo es elegido de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- y 1,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorohidrina, óxido de ciclohexeno, y óxido de estireno.

8.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un óxido de alquileo es óxido de propileno.

9.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un estabilizante de poliol polímero (PMPO) es un poliol modificado con epoxi.

10.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un compuesto iniciador que contiene átomos de hidrógeno activo contiene un catalizador de cianuro bimetálico (DMC).

11.- El procedimiento según la reivindicación 1, que incluye también un disolvente orgánico o un agente de control del polímero.

12.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento es continuo.

13.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho el procedimiento es semidiscontinuo.

14.- Un procedimiento continuo para la preparación de un poliol polímero (PMPO) que comprende:

- a) introducir, en un reactor continuo, suficiente mezcla de catalizador de DMC/iniciador inicial que tiene átomos de hidrógeno activo para iniciar la polioxilación del iniciador inicial que tiene átomos de hidrógeno activo después de la introducción de óxido de alquileo al reactor;
- b) introducir continuamente en el reactor al menos un iniciador que tiene átomos de hidrógeno activo añadido continuamente;
- c) introducir continuamente en el reactor catalizador de DMC fresco y/o más mezcla de catalizador de DMC/iniciador que tiene átomos de hidrógeno activo de forma que se mantenga la actividad catalítica;
- d) introducir continuamente en el reactor al menos un monómero insaturado;
- e) introducir continuamente en el reactor al menos un iniciador por radicales;
- f) introducir continuamente en el reactor al menos un óxido de alquileo para producir el poliol polímero (PMPO); y
- g) retirar continuamente el poliol polímero (PMPO) del reactor, en el que el procedimiento alcoxila el iniciador que tiene átomos de hidrógeno activo y simultáneamente polimeriza el monómero insaturado con dicho al menos un iniciador por radicales.

15.- El procedimiento continuo según la reivindicación 14, en el que el iniciador inicial es elegido de polioxipropilén polioles, polioxietilén polioles, politetrametilén éter glicoles, glicerol, glicerol propoxilados, propilenglicol, etilenglicol, tripropilenglicol, trimetilolpropano, alcoholes alílicos alcoxilados, bisfenol A, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, almidón degradado, agua y sus mezclas.

16.- El procedimiento continuo según la reivindicación 14, en el que dicho al menos un iniciador añadido continuamente es elegido de polioxipropilén polioles, polioxietilén polioles, politetrametilén éter glicoles, glicerol, glicerol propoxilados, propilenglicol, etilenglicol, tripropilenglicol, trimetilolpropano, alcoholes alílicos alcoxilados, bisfenol A, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, almidón degradado, agua y sus mezclas.

17.- El procedimiento continuo según la reivindicación 14, en el que dicho al menos un monómero insaturado es elegido de butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,7-octadieno, estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α -metilestireno, metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, cianoestireno, fenilestireno, ciclohexilestireno, bencilestireno, nitroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, acetoxiestireno, estirenos halogenados, 4-vinilbenzoato de metilo, fenoxiestireno, sulfuro de p-vinildifenilo, óxido de p-vinilfenilfenilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de octilo, α -etoxiacrilato de etilo, α -acetoaminoacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dibencilacrilamida, N-butilacrilamida, metacrililformamida, vinil ésteres, vinil éteres, vinil cetona, acetato de vinilo, alcohol vinílico, butirato de vinilo, isopropenilacetato, formiato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, metoxiacetato de vinilo, benzoato de vinilo, viniltolueno, vinilnaftaleno, vinil metil éter, vinil etil éter, vinil propil éteres, vinil butil éteres, vinil 2-etilhexil éter, vinil fenil éter, vinil 2-metoxietil éter, metoxibutadieno, vinil 2-butoxietil éter, 3,4-dihidro-1,2-pirano, 2-butoxi-2'-viniloxi dietil éter, vinil 2-etilmercaptoetil éter, vinil metil cetona, vinil etil cetona, vinil fenil cetona, sulfuro de viniletilo, vinil etil sulfona, N-metil-N-vinil acetamida, N-vinilpirrolidona, vinilimidazol, sulfuro de divinilo, sulfóxido de divinilo, divinil sulfona, vinilimidazol de sodio, sulfuro de divinilo, sulfóxido de divinilo, divinil sulfona, vinilsulfonato de sodio, sulfonato de metilvinilo, N-vinilpirrol, fumarato de dimetilo, maleato de dimetilo, ácido maleico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido itacónico, itaconato de monometilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de glicidilo, alcohol alílico, monoésteres de glicol del ácido itacónico, vinilpiridina, anhídrido maleico, maleimida, y maleimidas N-sustituídas.

18.- El procedimiento continuo según la reivindicación 14, en el que dicho al menos un monómero insaturado es una mezcla de estireno y acrilonitrilo.

19.- El procedimiento continuo según la reivindicación 26, en el que dicho al menos un iniciador por radicales es elegido de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), peróxido de dibenzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de di-t-butilo, carbonato de peróxido de diisopropilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, perneodecanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, percrotonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, perftalato de di-t-butilo y 2,2'-azobis(2-metilbutan-nitrilo).

20.- El procedimiento continuo según la reivindicación 14, en el que dicho al menos un iniciador por radicales es 2,2'-azobis(2-metilbutan-nitrilo).

21.- El procedimiento continuo según la reivindicación 14, en el que dicho al menos un óxido de alquileo es elegido de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- y 1,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorohidrina, óxido de ciclohexeno, y óxido de estireno.

5

22.- El procedimiento continuo según la reivindicación 14, en el que dicho al menos un óxido de alquileo es óxido de propileno.

23.- El procedimiento continuo según la reivindicación 14, en el que dicho al menos un estabilizante de poliol polímero (PMPO) es un poliol modificado con epoxi.

24.- El procedimiento continuo según la reivindicación 14, que incluye también un disolvente orgánico o un agente de control del polímero.

10