

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 756**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 3/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2001 E 08153126 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 1942122**

54 Título: **Dispersión de un polímero preformado en un poliol**

30 Prioridad:

05.10.2000 US 238140 P

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

28.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUNDGARD, RICHARD A.;
JAKUBOWSKI, JAMES J;
PATE, JAMES E. III;
KIRCHHOFF, ROBERT A.;
PRIESTER, RALPH D., JR. y
LIDY, WERNER A.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 546 756 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

Dispersión de un polímero preformado en un poliol

La presente invención se refiere a una dispersión estable de un polímero preformado en un poliol y un procedimiento para la preparación del mismo.

5 Los polioles de polímero, que son dispersiones de un polímero en un poliol, se incluyen a menudo como un componente en la fabricación de espuma de poliuretano reforzada. Por ejemplo, los polioles de polímero de estireno/acrilonitrilo (SAN) son componentes comunes en la fabricación de espuma de poliuretano reforzado. Los polioles de polímero de SAN se polimerizan en dispersión, un procedimiento que necesita desafortunadamente cualquiera de 6 a 24 horas. Además, el polímero de SAN es más costoso que los polímeros alternativos tales como polietileno y polipropileno.

10 La Patente de EE.UU. (USP) 4.014.846 (Ramlow et al.) describe polioles de polímero de polímero que contiene hidroxil preparado dispersando partículas sólidas finamente divididas de un polímero que contiene hidroxil en un poliol. Ramlow et al. describe la polimerización de partículas de polímero en un disolvente orgánico, aislamiento de las partículas y después dispersión de las partículas en un poliol. Preparar partículas de polímero preformado es un procedimiento intensivo, que necesita que las partículas de polímero se preparen en un disolvente orgánico y se aislen antes de dispersarse en un poliol.

15 En el documento EP 0 448 166 un polímero de acrilato se dispersa bajo calentamiento/cizalla en glicerol en una dispersión estable. Estas dispersiones no se usan para preparar espumas de poliuretano y se usa un estabilizador diferente.

20 El documento EP 0 957 130 trata de un polvo de polietileno añadido a una formulación de poliol de poliéter y no se prepara de forma separada en un poliol de poliéter. El PE no se funde in situ y no se usa estabilizador de imida.

El documento US 4 575 529 describe formulaciones de poliuretano donde se dispersan partículas de PVC en la formulación de poliol que se usará para preparar una espuma de poliuretano. Las partículas de PVC no se funden en el poliol y no se usa un estabilizador de imida.

25 Por consiguiente, una dispersión estable de un polímero de relativamente bajo coste en un poliol y un procedimiento para preparar dichas dispersiones que es menos importante y arduo que el descrito en la técnica anterior es deseable. Aún más deseable es un procedimiento que es más rápido que el procedimiento de polimerización de dispersión de SAN.

30 En un primer aspecto, se proporciona un procedimiento para hacer una dispersión estable que comprende las etapas:

(a) poner en contacto, en un mezclador sencillo, una resina de polímero preformado, un poliol de poliéter y un estabilizador bajo condiciones de calor suficiente para fundir el polímero preformado, formando así un fundido de polímero, y cizalla suficiente para formar una dispersión inicial de la resina de polímero en el poliol; y

35 (b) mientras está bajo cizalla, enfriar la dispersión inicial suficientemente para formar una dispersión estable; en donde la resina de polímero preformado es un polímero de polietileno, caracterizándose el procedimiento por el poliol de poliéter que tiene un peso molecular promediado en peso de entre 500 y 8000, una funcionalidad de 2 a 8, y un número de hidroxilo de 70 a 5,61 y la dispersión que comprende un estabilizador que es un producto de reacción imida de una cera de polietileno funcionalizado con anhídrido maleico y un poliol de monoamida. La resina de polímero preformado es preferiblemente un copolímero de etileno/ácido acrílico, un polietileno lineal de baja densidad o un polietileno de alta densidad. El mezclador sencillo es preferiblemente un extrusor y más preferiblemente el poliol y el estabilizador se añaden corriente abajo a partir de la resina de polímero preformado.

40 En un segundo aspecto, se proporciona una dispersión estable que comprende un polímero preformado en un poliol de poliéter y un estabilizador, en donde el poliol de poliéter tiene un peso molecular promediado en peso de entre 500 y 8000, una funcionalidad de 2 a 8, y un número de hidroxilos de 70 a 5,61, el polímero preformado es un polímero de polietileno y el estabilizador es un producto de reacción imida de una cera de polietileno funcionalizado con anhídrido maleico y un poliol de monoamida. El polímero preformado es preferiblemente un polietileno de alta densidad o un polietileno lineal de baja densidad.

En un tercer aspecto, se proporciona una formulación de espuma de poliuretano que comprende la dispersión estable del segundo aspecto.

50 La presente invención encuentra una necesidad en la técnica proporcionando una dispersión estable de un polímero de relativamente bajo coste en un poliol y un procedimiento para preparar dicha dispersión estable que es menos importante y ardua que la descrita en la técnica anterior. Además, el procedimiento de la presente invención permite la preparación de polímero estable en dispersiones de poliol en menos de seis horas.

“Dispersión” se refiere a una dispersión a nivel molecular o iónico (una disolución real) o a nivel coloidal (que tiene tamaños de partícula de hasta cientos de micras de diámetro).

“Dispersión estable” significa coalescencia de fase dispersa de estable a significativa durante al menos un día, preferiblemente al menos una semana, más preferiblemente al menos un mes, aún más preferiblemente tres meses, incluso más preferiblemente al menos seis meses, lo más preferiblemente al menos un año.

“Estabilizador” se refiere a un compuesto interfacialmente activo que estabiliza una dispersión de un polímero en un poliol.

“Mezclador sencillo” se refiere a un dispositivo de mezcla que comprende uno o más mezcladores que operan a idénticas velocidades de mezcla. Los ejemplos de mezcladores sencillos incluyen una amasadora o tanque en combinación con una o más aspas de mezcla en un solo eje y un extrusor con múltiples elementos de mezcla todos los cuales giran a la misma velocidad. Ejemplos de mezcladores que caen fuera de la definición incluyen combinaciones de extrusores y dispersores en donde el(los) husillo(s) del extrusor opera(n) a una velocidad diferente que la cabeza de mezcla en el dispersor (véase por ejemplo, la combinación extrusor/dispersor en la solicitud de patente de EE.UU. pendiente con número de serie 60/35.086).

La Figura 1 es un diagrama de un mezclador sencillo preferido para el uso en la presente invención.

Una dispersión estable de un polímero preformado en un poliol puede prepararse en un mezclador sencillo, opcionalmente en presencia de un estabilizador, usando un procedimiento de la presente invención. Preferiblemente, el procedimiento es continuo. Dicha dispersión estable puede prepararse en menos de seis horas, típicamente menos de dos horas, preferiblemente menos de una hora. Preferiblemente, el tamaño de partícula promedio en volumen de la resina de polímero dispersa está en el intervalo de micra o sub-micra.

Los polioles adecuados para usar en la presente invención son polioles de poliéter que tienen funcionalidades (hidrógenos reactivos por molécula) de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4, y números de hidroxilo de 70 a 5,61, preferiblemente de 56 a 14. De forma deseable, el poliol tiene un bajo nivel de insaturación. La insaturación es una medida de insaturación tipo alilo o propenilo en un poliol, que resulta de isomerización de óxido de propileno durante la fabricación de poliol. Un bajo nivel de insaturación corresponde a menos que 0,05, preferiblemente menos que 0,04, más preferiblemente menos que 0,02 miliequivalentes por gramo (meq/g) de poliol. Los polioles para el uso en la presente invención pueden tener valores de insaturación de 0,007 meq/g o más, incluso 0,01 meq/g o más. Determinar la insaturación según el método de la Sociedad Americana para Ensayo y Materiales (ASTM) D-4671.

Preparar polioles haciendo reaccionar uno o más óxidos de alquileo que tienen 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo y una molécula iniciadora que contiene 2 a 8, preferiblemente 2 a 4, átomos de hidrógeno activo. Los procedimientos de fabricación bien establecidos, tal como polimerización aniónica o catiónica, son adecuados para preparar estos polioles. Los procedimientos de polimerización aniónica adecuados pueden usar hidróxidos alcalinos tales como hidróxido de sodio, potasio o cesio, o alcoholatos alcalinos tales como metilato, etilato o isopropoxilato de sodio, potasio o cesio como catalizador(es). Procedimientos de polimerización catiónica adecuados pueden usar ácidos de Lewis tales como pentacloruro de antimonio, fluoruro-eterato de boro o catalizadores de metal de transición, tal como cobalto, zinc o mezclas de los mismos.

Los óxidos de alquileo adecuados para la preparación de polioles de poliéter incluyen tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de estireno y epíclorhidrina. Se prefieren óxido de etileno y óxido de propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse de forma individual, alternando en secuencia, o como mezclas. Las posibles moléculas de iniciador incluyen agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, diaminas N-mono, N,N-, N-N'-dialquilo sustituidas alifáticas y aromáticas que tienen 1 a 4 carbonos en el radical alquilo y aminas terciarias de mono-alquilo. Otras moléculas de iniciador incluyen alcanolaminas tal como etanolamina, dietanolaminas, etanolaminas de N-metilo y N-etileno, dietanolaminas, trietanolamina de amonio, hidracina e hidrazida. Se usan preferiblemente alcoholes multifuncionales, particularmente bi y trifuncionales tales como etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanoglicol, 1,6-hexametilenglicol, glicerina, trimetilol propano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa.

Polioles de poliéter adecuados para el uso en la presente invención tienen pesos moleculares promediados en peso de 500 a 8000. Pueden usarse de forma individual o en forma de mezclas.

Los polioles preferidos incluyen polioles basados en óxido de propileno tal como polioles marca VORANOL® (marca comercial de The Dow Chemical Company).

Los polímeros adecuados como resinas de polímero preformado en la presente invención incluyen polímeros termoplásticos o mezclas de los mismos, que se polimerizan antes de dispersarse en un poliol. Los polímeros de polietileno (PE) que incluyen homopolímeros de PE, copolímeros de PE, homo y copolímeros de PE modificados por injerto son ejemplos de resinas de polímero preformado adecuadas. Los polímeros y copolímeros de polipropileno (PP), polímeros y copolímeros de poliestireno (PS), elastómeros, ceras de poliolefina y resinas de poliuretano termoplástico son ejemplos adicionales de resinas de polímero preformado adecuadas.

Ejemplos específicos de resinas de polímero preformado preferidas incluyen resinas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) tal como resinas DOWLEX® (marca registrada de The Dow Chemical Company) 2500 y 2503; resinas de polietileno de alta densidad (HDPE) tal como resina DOWLEX IP-60 y resina UNIVAL® DMBA 8007 (UNIVAL es una marca registrada de Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation); polietilenos de bajo peso molecular tal como polietilenos de serie M Marcus de Marcus Oil and Chemical; elastómeros tales como polibutadieno, poliisopreno, poliisobutileno, elastómero ENGAGE® (marca registrada de DuPont Dow Elastomers L.L.C.), elastómero de poliolefina AFFINITY® (marca registrada de The Dow Chemical Company), elastómero de poliuretano PELLATHANE® (marca registrada de The Dow Chemical Company) y resina de PE clorada TYRIN® (marca registrada de The Dow Chemical Company); ceras de poliolefina tal como cera de poliolefina EPOLENE® (marca registrada de Eastman Kodak Company); copolímeros de ácido etilenacrílico (EAA) tal como resinas PRIMACOR® (marca registrada de The Dow Chemical Company); copolímeros de (met)acrilato de etileno tal como copolímeros de etileno/metacrilato, copolímeros de etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo, copolímeros de etileno/acrilato de butilo; copolímeros de acetato de etilenvinilo; copolímeros de etileno/alcohol de vinilo; poli(alcohol de vinilo); polímeros de SAN tal como resinas TYRIL® (TYRIL es una marca registrada de The Dow Chemical Company); y resina de ingeniería de poliuretano ISOPLAST® (marca registrada de The Dow Chemical Company).

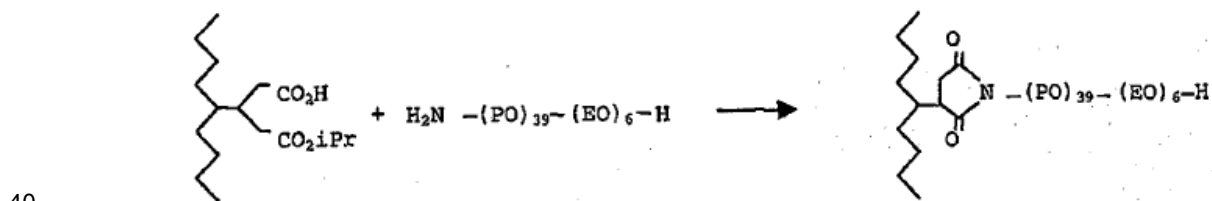
El polímero preformado, o mezcla de polímeros, puede ser auto-dispersante, que significa que una dispersión estable del polímero en un poliol puede prepararse sin añadir un estabilizador auxiliar. Ejemplos de polímeros auto-dispersantes incluyen copolímeros de EAA, tal como resinas PRIMACOR. Un experto en la técnica puede determinar niveles de relaciones de copolímero de EAA apropiados para sistemas auto-dispersantes sin experimentación injustificada.

La resina de polímero preformado está generalmente presente a menos del 60 por ciento en volumen (% en volumen), más generalmente menos que 55% en volumen, aún más generalmente menos que 50% en volumen y preferiblemente más que 5% en volumen, más preferiblemente más que 15% en volumen en base al volumen de dispersión estable total.

Las dispersiones estables que contienen resinas de polímero preformado que no son auto-dispersantes necesitan un estabilizador. Las dispersiones estables de polímeros auto-dispersantes pueden incluir también un estabilizador para mejorar la estabilidad de dispersión o alguna otra propiedad.

Los estabilizadores usados en dispersiones estables para aplicaciones de espuma de poliuretano preferiblemente estarán esencialmente libres de funcionalidades que interfieren con la espuma de poliuretano y la química de reticulado. Un estabilizador se considera "esencialmente libre" de dichas funcionalidades si no se observa efecto nocivo al reticulado de poliuretano cuando la dispersión estable se incluye en una formulación de espuma de poliuretano. Más preferiblemente, el estabilizador estará completamente libre de funcionalidades de interferencia. Ejemplos de funcionalidades que interfieren con la espuma de poliuretano y la química de reticulado incluyen grupos ácido carboxílico, sales de ácidos carboxílicos y grupos amina.

El estabilizador para el uso en polioles de polímero de PE es un producto de reacción de una cera de PE funcionalizada con anhídrido maleico y un poliol de monoamina en donde las uniones imida se forman entre los reactivos. Un ejemplo de dicho estabilizador preferido es el producto de reacción de cera CERAMER® (marca registrada de Baker Petrolite Corporation) 5005 con poliamina XTJ-507 JEFFAMINE® (marca registrada de Huntsman Corporation):



Otro estabilizador deseable es un producto de reacción de un copolímero de EAA con un poliol de monoamina. Preferiblemente, suficientes funcionalidades ácidas del copolímero de EAA se hacen reaccionar para dar el producto de reacción esencialmente libre de funcionalidades ácidas.

La concentración de estabilizador, cuando se usa, es preferiblemente menor que 15 por ciento en peso, más preferiblemente menos que 10 por ciento en peso, lo más preferiblemente menos que 6 por ciento en peso en base al peso de dispersión estable total.

Aplicar una cantidad suficiente de calor (esto es, "calor suficiente") cuando se forma una dispersión inicial del polímero en un poliol. El calor suficiente ablanda o funde la resina o resinas de polímero preformado que se dispersan. La fusión o ablandamiento de la resina de polímero preformado facilita su dispersión en el poliol. Generalmente, calentar un polímero preformado a una temperatura de procesado que está disponible a menudo a partir del fabricante de polímero preformado. La temperatura de procesado (T_p) está típicamente por encima de la temperatura de transición al cristal (T_g) del polímero preformado, y la temperatura de fusión cristalina para polímeros

cristalinos. De forma deseable, el calor suficiente forma un polímero fundido a partir de la resina de polímero preformado. Muchas fuentes adecuadas de calor están disponibles incluyendo vapor, radiación infrarroja, baños de ultrasonidos, mantos de calentamiento, elementos de calentamiento eléctrico y fricción.

5 También aplicar suficiente cizalla cuando se dispersa una resina de polímero preformado en un poliol. Una resina de polímero preformado tiene un tamaño de partícula mayor que el deseado en una dispersión estable de la presente invención cuando se pone en contacto primero con un poliol. La suficiente cizalla rompe la resina de polímero preformado en partículas que tienen un tamaño de partícula promedio en volumen deseado para una dispersión estable. Esto es, suficiente cizalla reduce el tamaño de partícula de una resina de polímero preformado que está en contacto con un poliol. Suficiente cizalla también dispersa una resina (o resinas) de polímero preformado deseada(s) en un poliol deseado a una temperatura dada. Lo que constituye suficiente cizalla depende del polímero preformado y los polioles en la dispersión inicial, además de la temperatura del polímero y el poliol cuando se aplica cizalla. Un experto puede determinar fácilmente lo que constituye suficiente cizalla para una combinación dada de polímero preformado, poliol y temperatura.

15 Enfriar la dispersión inicial, mientras está bajo cizalla, a una temperatura suficientemente baja para formar una dispersión estable. Enfriar una dispersión inicial a una temperatura por debajo de la T_p de la(s) resina(s) de polímero preformado dispersa(s) en ella es generalmente suficiente. Preferiblemente, enfriar la dispersión inicial a una temperatura por debajo de T_g de la(s) resina(s) de polímero preformado dispersa(s) en ella. Muchos medios de enfriamiento son adecuados. La dispersión inicial a menudo puede enfriar suficientemente justo eliminando la fuente de calentamiento y permitiéndola aproximarse a la temperatura ambiente. Un fluido refrigerado, tal como agua, aplicado al exterior del mezclador puede acelerar el enfriamiento. Un experto en la técnica puede identificar métodos para el enfriamiento que son los más apropiados para su configuración del mezclador específico.

20 El procedimiento de la presente invención implica romper el polímero preformado en un tamaño de partícula deseado mientras se dispersa en un poliol. Este procedimiento es en contraste un procedimiento que necesita dividir finamente un sólido de polímero antes de dispersarlo en un poliol, tal como se describe en el documento USP 4.014.846 por ejemplo. Romper un polímero en un tamaño de partícula deseado mientras se dispersa en un poliol ahorra etapas de procesado mientras fabrica polímero en dispersiones de poliol.

25 Deseablemente, una dispersión estable de polímero preformado en poliol tiene un tamaño de partícula promedio en volumen de polímero preformado disperso que es menos que 15 micras, más preferiblemente menos que 10 micras, lo más preferiblemente menos que 5 micras y típicamente mayor que 0,1 micras. Determinar tamaños de partícula usando técnicas de barrido de luz estándar.

30 El procedimiento de la presente invención incluye procedimientos tanto por cargas como continuos. Los ejemplos de fuentes adecuadas de cizalla en un procedimiento por cargas incluyen aspas de mezcla tal como un aspa tipo Cowles, dispersores de estator-rotor de alta cizalla y mezcladores ultrasónicos. Preferiblemente, el procedimiento es un procedimiento continuo en donde el mezclador es un extrusor. Típicamente, en el procedimiento continuo, la adición de estabilizador (si se usa) y poliol se da corriente abajo de la adición de resina de polímero preformado, preferiblemente después de que la resina de polímero preformado se caliente y se funda. Preferiblemente la adición de estabilizador y poliol coincide con los elementos diseñados para incorporar fluidos de baja viscosidad, tal como elementos de mezclador de engranaje, en el extrusor.

35 Típicamente, el extrusor comprende una configuración de husillo sencillo o doble con cualquier número y tipos de elementos de mezcla y puertos de adición. Un experto puede determinar cualquier número de configuraciones diferentes que proporcionaría suficiente mezcla para un sistema de interés sin experimentación injustificada. Típicamente, el extrusor comprende una zona de elementos directos, o una combinación de elementos directos e inversos, donde se da la adición de resina de polímero preformado y el calentamiento. Preferiblemente, el extrusor comprende una configuración de husillo doble con 2 o más zonas que contienen mezcladores de engranaje en donde se da la adición de estabilizador y poliol. Más preferiblemente, el extrusor comprende una configuración de husillo doble que comprende una combinación de zonas de elemento directo e inverso, 2 o más mezcladores de engranaje, un puerto de adición de estabilizador que coincide con un mezclador de engranaje, y 2 o más puertos de adición de poliol que coincide con mezcladores de engranaje. Aún más preferiblemente, el extrusor comprende una configuración de husillo doble que comprende 5 o más mezcladores de engranaje, un puerto de adición de estabilizador que coincide con un mezclador de engranaje, y dos puertos de adición de poliol que coincide con de mezcladores de engranaje posteriores.

40 La figura 1 es un mezclador sencillo preferido para el uso en la presente invención que comprende un extrusor de husillo doble y múltiples puertos de alimentación (20). El husillo doble comprende elementos directos (22), mezcladores de engranaje (24), elementos de blíster (26) y elementos inversos (28). La resina de polímero preformado entra en el extrusor a través de un primer puerto de alimentación (2), que coincide con un elemento directo (22). La resina de polímero preformado funde en la zona inicial de elementos de mezcla directos (4). Una mezcla de estabilizador y poliol entra a través del segundo puerto de alimentación (6), que coincide con una mezcla de engranaje (24). Poliol adicional corriente abajo adicional entra a través de un tercer puerto de alimentación (8) que coincide con un mezclador de engranaje. La dispersión estable sale del extrusor a través de un puerto de salida (10).

Las dispersiones estables de la presente invención tienen utilidad como, por ejemplo, componentes de formulaciones adhesivas y como aditivos de refuerzo y/o ablandamiento en formulaciones de espuma de poliuretano. Las dispersiones estables de la presente invención, particularmente las dispersiones de PE en poliol, también tienen utilidad como aditivos en formulaciones de espuma de poliuretano con el propósito de proporcionar depresiones calientes durante el curado de la espuma. Las partículas de polímero dispersas pueden absorber energía producida durante el curado de una espuma de poliuretano. Véase, por ejemplo, el documento USP 6.265.457 para la enseñanza adicional en el uso de partículas de polímero como depresiones calientes en la espuma de poliuretano.

Ejemplos

10 Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente, sin limitación, la presente invención.

Ejemplo comparativo 1

15 Mezclar 30,0 gramos de poliol VORANOL 4703 y 15,0 gramos de poli(etileno-co-acrilato de etilo) (Aldrich Chemical Company) en una botella de cristal de 4 onzas (120 mL). Calentar la mezcla a 170°C usando una fuente de calor, tal como un manto de calentamiento, mientras se agita a 1200 revoluciones por minuto (RPM) usando un mezclador de paletas de 3 aspas (catálogo de Cole-parmer núm. P-04352-00). Aumentar la velocidad de agitación a 4500 RPM y aumentar la temperatura a 200°C. Eliminar la fuente de calor y dejar a la mezcla enfriar a 90°C mientras se agita a 4500 RPM. El Ej. 1 ilustra un polímero auto-dispersante disperso en un poliol para formar un poliol de polímero estable de la presente invención preparado usando un procedimiento de cargas de la presente invención.

20 El tamaño de partícula promedio en volumen de la dispersión estable resultante es 1,4 micras. Medir el tamaño de partícula mezclando una pequeña cantidad de la dispersión estable en metanol y añadiendo agua que contiene 1 por ciento de tensioactivo marca RHODAPEX® (marca registrada de Rhodia) CO-436. Medir el tamaño de partícula en agua.

Ejemplo comparativo 2

25 Preparar un polímero estable en dispersión de poliol como se describe en el Ejemplo 1 usando 30,0 gramos de poliol VORANOL 4703 y 15,0 gramos de poli(etileno-co-acetato de vinilo) ELVAX™ (marca registrada de E.I. du Pont de Nomours Company) 210. El tamaño de partícula promedio en volumen es 21 micras, determinado como se describe en el Ejemplo 1.

El Ejemplo 2 ilustra un polímero auto-dispersante en un poliol para formar un poliol de polímero estable de la presente invención preparado usando un procedimiento de cargas.

30 Preparación del tensioactivo 1

35 Mezclar 150 gramos de cera CERAMER 505 y 122,7 gramos de poliamina JEFFAMINE XTJ-507 en un matraz tipo hervidor de 1 litro. Equipar el matraz con un agitador mecánico y un sistema de purga de nitrógeno. Montar el sistema de purga de nitrógeno para permitir tanto la inertización de la reacción con nitrógeno como la purga del matraz de reacción con nitrógeno. Pasar la salida de la purga de nitrógeno a través de una trampa de vacío sumergida en hielo seco/acetona para atrapar cualquier compuesto volátil.

Pasar el nitrógeno a través del matraz durante 15 minutos a temperatura ambiente para purgar la mayoría del aire. Cambiar el flujo de nitrógeno para inertizar la mezcla de reacción y sumergir el matraz en un baño de aceite a temperatura ambiente.

40 Calentar el baño de aceite a 120°C y mantener a esa temperatura durante una hora. Calentar el baño de aceite a 150°C durante 15 minutos, después a 180°C durante 15 minutos. En este punto la mezcla es una disolución homogénea clara. Poner en marcha el agitador mecánico. Un condensado volátil se forma en la cabeza del recipiente de reacción.

Calentar el baño de aceite a 200°C durante 15 minutos. Cambiar el flujo de nitrógeno a flujo a través del matraz y en las trampas frías, barriendo cualquier subproducto volátil fuera del recipiente de reacción.

45 Calentar el baño de aceite a 210°C durante 4 horas. Apagar la corriente al baño de aceite y apagar el agitador. Retirar el montaje de aspa/eje del agitador de la mezcla de reacción líquida. Dejar enfriar todo el montaje a temperatura ambiente toda la noche bajo nitrógeno.

El producto (Tensioactivo 1) es un sólido coloreado de beis que se separa y se quita fácilmente del matraz.

Ejemplo 3

50 Alimentar gránulos de polietileno marca DOWLEX en el extrusor a una velocidad de 50 gramos por minuto (g/min). Operar el extrusor a 450 RPM. Fundir el polietileno en la zona de alimentación y transportarlo corriente abajo a una zona de adición y añadir Tensioactivo 1 como un fundido y poliol VORANOL 3137 a una velocidad de alimentación

de 8 g/min y 31 g/min, respectivamente. La temperatura del extrusor en la zona de alimentación es 150°C. La zona de adición consiste en elementos de mezcla de alta cizalla adecuados para incorporar líquidos en polímeros viscosos. Un elemento mezclador de engranajes es un ejemplo de un elemento adecuado para este propósito. Reducir la temperatura en las zonas posteriores del extrusor en una manera de pasos hasta alcanzar una segunda zona de adición. Añadir más poliol en esta zona a una velocidad de 34 g/min. La segunda zona de adición es 120°C y también incluye un mezclador de alta cizalla. Continuar transportando la mezcla al final del extrusor mientras se mezcla y se enfría. Recoger una dispersión estable mientras sale del extrusor a una temperatura de 100°C. Opcionalmente, usar un sistema de intercambio de calor enfriado por agua después del extrusor para reducir adicionalmente la temperatura por debajo de 80°C. El tamaño de partícula promedio en volumen en la dispersión estable es 6 micras. Determinar el tamaño de partícula mezclando una muestra de la dispersión estable en 2-propanol usando un analizador de tamaño de partícula.

El Ejemplo 3 ilustra un poliol de polímero PE de la presente invención preparado usando un procedimiento de extrusión continuo de la presente invención.

Ejemplo comparativo 4

Alimentar gránulos de copolímero de etileno-ácido acrílico de marca PRIMACOR en el extrusor a una velocidad de 44 gramos por minuto (g/min). Operar el extrusor a 450 RPM. Fundir el polímero en la zona de alimentación y transportar corriente abajo a una zona de adición en donde añadir poliol VORANOL 4702 a una velocidad de alimentación de 35 g/min. La temperatura del extrusor en la zona de adición es 145°C. La zona de adición consiste en elementos de mezcla de alta cizalla adecuados para incorporar líquidos en polímeros viscosos. Un elemento de mezclador de engranajes es un ejemplo de un elemento adecuado para este propósito. Reducir la temperatura en las zonas posteriores del extrusor de una manera en etapas hasta alcanzar una segunda zona de adición. Añadir más poliol en esta zona a una velocidad de 35 g/min. La segunda zona de adición es 120°C y también incluye un mezclador de alta cizalla. Continuar transportando la mezcla al final de extrusor mientras se mezcla y se enfría. Recoger una dispersión estable mientras sale del extrusor a una temperatura de 90°C. Opcionalmente, usar un sistema de intercambio de calor enfriado con agua después del extrusor para reducir más la temperatura a por debajo de 80°C. El tamaño de partícula promedio en volumen en la dispersión estable es 1 micra. Determinar el tamaño de partícula mezclando una muestra de la dispersión estable en 2-propanol usando un analizador de tamaño de partícula.

El Ejemplo 4 ilustra un poliol de copolímero de EAA de la presente invención preparado mediante un procedimiento de extrusión continuo.

Ejemplo comparativo 5

Alimentar una mezcla 50/50 de copolímero de etileno-ácido acrílico de marca PRIMACOR (contenido de ácido acrílico de 20 por ciento en peso, índice de fusión de 300 dg/min) y gránulos de copolímero de etileno-octeno EG 8400 ENGAGE en el extrusor a una velocidad de 58 gramos por minuto (g/min). Operar el extrusor a 250 RPM. Fundir el polímero en la zona de alimentación y transportar corriente abajo a una zona de adición en donde añadir poliol VORANOL 220-110N a una velocidad de alimentación de 60 g/min. La temperatura del extrusor en la zona de adición es 180°C. La zona de adición consiste en elementos de mezcla de alta cizalla adecuados para incorporar líquidos en polímeros viscosos. Un elemento mezclador de engranajes es un ejemplo de un elemento adecuado para este propósito. Reducir la temperatura en las zonas posteriores del extrusor de una manera en etapas hasta alcanzar una segunda zona de adición. Añadir más poliol en esta zona a una velocidad de 175 g/min. La segunda zona de adición es 120°C y también incluye un mezclador de alta cizalla. Continuar transportando la mezcla al final del extrusor mientras se mezcla y se enfría. Recoger una dispersión estable mientras sale del extrusor a una temperatura de 80°C. Opcionalmente, usar un sistema de intercambio de calor enfriado con agua después del extrusor para reducir más la temperatura a por debajo de 80°C. El tamaño de partícula promedio en volumen en la dispersión estable es 12 micras. Determinar el tamaño de partícula mezclando una muestra de la dispersión estable en 2-propanol usando un analizador de tamaño de partícula.

El Ejemplo 5 ilustra un poliol de polímero de la presente invención que contiene tanto copolímero de EAA como copolímero de etileno-octeno preparado mediante un procedimiento de extrusión continua de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para hacer una dispersión estable que comprende las etapas:
- 5 (a) poner en contacto, en un mezclador sencillo, una resina de polímero preformado, un polioliol de poliéter y un estabilizador bajo condiciones de suficiente calor para fundir el polímero preformado, formando así un fundido de polímero, y suficiente cizalla para formar una dispersión inicial de la resina de polímero en el polioliol; y
- (b) mientras está bajo cizalla, enfriar la dispersión inicial suficientemente para formar una dispersión estable;
- 10 en donde la resina de polímero preformado es un polímero de polietileno, caracterizándose el procedimiento por el polioliol de poliéter que tiene un peso molecular promediado en peso de entre 500 y 8000, una funcionalidad de 2 a 8, y un número de hidroxilo de 70 a 5,61 y la dispersión que comprende un estabilizador que es un producto de reacción imida de una cera de polietileno funcionalizada con anhídrido maleico y un polioliol de monoamina.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la resina de polímero preformado es un copolímero de etileno/ácido acrílico.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la resina de polímero preformado es un polietileno lineal de baja densidad o polietileno de alta densidad.
- 15 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el mezclador sencillo es un extrusor.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, en donde el mezclador sencillo es un extrusor y el polioliol y el estabilizador se añaden corriente abajo desde la resina de polímero preformado.
- 20 6. Una dispersión estable que comprende un polímero preformado en un polioliol de poliéter y un estabilizador, en donde el polioliol de poliéter tiene un peso molecular promediado en peso de entre 500 y 8000, una funcionalidad de 2 a 8, y un número de hidroxilos de 70 a 5,61, el polímero preformado es un polímero de polietileno y el estabilizador es un producto de reacción imida de una cera de polietileno funcionalizada con anhídrido maleico y un polioliol de monoamina.
7. La dispersión estable según la reivindicación 6, en donde el polímero preformado es un polietileno de alta densidad o un polietileno lineal de baja densidad.
- 25 8. Una formulación de espuma de poliuretano que comprende la dispersión estable según la reivindicación 6 o la reivindicación 7.

FIG. 1

