

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 518**

51 Int. Cl.:

C08F 283/06 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 4/34 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)
C08F 283/04 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
C08G 65/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2011 PCT/EP2011/063385**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012 WO12017016**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2011 E 11738748 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2601230**

54 Título: **Proceso para preparar polialcoholes poliméricos**

30 Prioridad:

03.08.2010 EP 10171753

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.03.2018

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**FENNIS, PAULUS, JACOBUS;
KARZIJN, WILLEM y
LELIEVELD, MARTINUS, JOHANNES, MARIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 659 518 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 para preparar polialcoholes poliméricos

La presente invención se refiere a un proceso para preparar polialcoholes poliméricos que tienen un contenido de polímero sólido que es como mucho 60% en peso.

5 Los polialcoholes poliméricos se usan comúnmente para la fabricación de espumas de poliuretano flexible. Las espumas de poliuretano flexible se usan ampliamente en numerosas aplicaciones. Los principales sectores de aplicación son las industrias automotriz y aeronáutica, muebles tapizados y artículos técnicos. Por ejemplo, los
10 asientos de espuma completos, las almohadillas superiores para los asientos y las sujeciones para la espalda y la cabeza, todos hechos de espuma de poliuretano flexible, se usan ampliamente en automóviles y aviones. Otras aplicaciones incluyen el uso de espuma de poliuretano flexible como refuerzo para alfombras, ropa de cama y colchones, asientos de espuma para motos, juntas entre una carrocería y sus luces, sellos de bordes de filtros de aire para motores y capas aislantes en piezas de automóviles y piezas del motor para reducir el sonido y la vibración.

15 Un problema que se encuentra generalmente en la fabricación de polialcoholes poliméricos, es decir un sistema en el que un polímero se dispersa en un polialcohol base, es la producción de incrustaciones.

20 En procesos químicos en los que se produce material sólido, como en el presente proceso, se pueden formar sólidos dentro de la mezcla de reacción y se pueden adherir a las paredes interiores y cualquier parte interna en los recipientes en los que tienen lugar los procesos. Tal adhesión puede ser tan fuerte que después de vaciar el recipiente, el material sólido forma un residuo que permanece adherido a las paredes interiores. Este material sólido se conoce en el campo como incrustaciones. En general, las incrustaciones comprenden material sólido, a veces en la forma de un residuo o revestimiento, que se adhiere a una superficie. Las porciones de estas incrustaciones se pueden separar y dispersar en la mezcla de reacción. Dado que los productos del presente proceso son dispersiones deseablemente estables de partículas poliméricas dentro de un polialcohol se apreciará que estas incrustaciones sueltas se deben retirar también, por ejemplo, por filtración.

25 Especialmente en procesos discontinuos o semidiscontinuos, se desea que antes de que se realice el siguiente proceso discontinuo o después de un cierto número de procesos discontinuos, se retiren las incrustaciones tanto como sea posible. En general, se cree que las incrustaciones que se adhieren a la superficie reducen la transferencia de calor a través de esa superficie.

30 Un proceso típico para preparar un polialcohol polimérico comprende mezclar en un recipiente reactor, un polialcohol base, uno o más monómeros etilénicamente insaturados, un iniciador de polimerización, opcionalmente un macrómero, y opcionalmente un agente de transferencia de cadena, y polimerizar la mezcla obtenida de este modo a una temperatura de 50 a 200°C. El azobis(2-metilbutironitrilo), es decir AMBN, es un iniciador que se usa comúnmente en la producción de polialcoholes poliméricos a partir de monómero etilénicamente insaturado y polialcohol base. Por ejemplo, el documento WO199940144 describe que los iniciadores de polimerización apropiados en la producción de polialcohol polimérico incluyen compuestos de peróxido y azocompuestos, más específicamente dicho AMBN.

35 Se han descrito previamente procesos para la producción continua de composiciones de polialcohol polimérico que utilizan un iniciador de polimerización por radicales libres de peróxido (véase la patente de EE.UU. No. 6455603 B; y las publicaciones de patente internacional Nos. WO-A-00/00531 y WO-A-2008/005708). Sin embargo los procesos continuos del estado de la técnica requieren la presencia de un estabilizador preformado. El estabilizador preformado se forma típicamente durante una reacción de polimerización después de la adición de un compuesto estabilizador precursor, tal como un vinilalcoxisilano, a la mezcla en el comienzo del proceso. Los procesos continuos previamente descritos también tienden a funcionar a altas temperaturas, óptimamente en la región de 120°C a 140°C, lo más típicamente a alrededor de 130°C.

45 En procesos de producción de polialcohol polimérico continuos y discontinuos, las incrustaciones se forman sobre la superficie interior de las paredes del reactor y cualquier parte interna presente en el recipiente reactor. Tales incrustaciones pueden contribuir a una reducción de la transferencia de calor efectiva. La transferencia de calor es necesaria para calentar la mezcla reactante antes de la iniciación de la polimerización y para retirar el calor de la reacción de polimerización mientras se está produciendo. En los procesos discontinuos, la transferencia de calor reducida da como resultado más tiempo por proceso discontinuo. Por ejemplo, el incremento de tiempo subsecuente para calentar antes de la reacción para cada proceso discontinuo da como resultado que se pueden realizar menos procesos discontinuos en un periodo de tiempo definido.

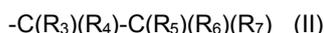
50 En procesos de preparación de polialcohol polimérico, se sabe retirar incrustaciones como las adheridas a la superficie interior de las paredes del recipiente reactor usando agentes de limpieza, tales como acetona. Se han sugerido también en la técnica agentes de limpieza distintos de acetona para retirar tales incrustaciones. Por ejemplo, el documento WO2010076259 describe el uso de una disolución acuosa de una guanidina específica, que incluye tetrametilguanidina, en un proceso discontinuo para preparar polialcoholes poliméricos.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso de preparación de polímero en el que el incremento del tiempo por proceso discontinuo, de proceso discontinuo a proceso discontinuo se minimiza o evita completamente. Un incremento del tiempo por proceso discontinuo reducido daría como resultado un significativo incremento de capacidad para el recipiente reactor y el proceso en su conjunto. Además, también es deseable minimizar la necesidad de que intervengan etapas de limpieza entre procesos discontinuos, que reducen adicionalmente la eficiencia del proceso incrementando el tiempo de inactividad.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la incidencia de las incrustaciones de puede reducir significativamente comenzando la reacción de polimerización a una temperatura por debajo de alrededor de 120°C en presencia de un iniciador de polimerización de fórmula:



en la que R_1 es un grupo alquilo y R_2 es un grupo alquilo de fórmula



en la que R_3 y R_4 son iguales o diferentes y son un grupo alquilo, R_5 , R_6 y R_7 son iguales o diferentes y son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo; o

en el que el iniciador de polimerización de fórmula (I) comprende un grupo alquilo R_2 de fórmula



en la que R_3 y R_4 son iguales o diferentes y son un grupo alquilo, R_5 y R_6 son iguales o diferentes y son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R_7 , R_8 son iguales o diferentes y son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, con la condición de que R_7 , R_8 y R_9 no son todos átomos de hidrógeno en un caso en el que R_5 y R_6 son átomos de hidrógeno.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un polialcohol polimérico que tiene un contenido de polímero sólido que es como mucho 60% en peso, proceso que comprende monómeros insaturados, un iniciador de polimerización, opcionalmente un macrómero, y opcionalmente un agente de transferencia de cadena, y polimerizar la mezcla obtenida de este modo a una temperatura por debajo de 120°C, en el que el iniciador es de fórmula (I) como se describe anteriormente, en el que R_1 es 1-etilpentilo y R_2 es un grupo alquilo de fórmula (II) como se describe anteriormente, en el que la reacción de polimerización ocurre sustancialmente en la ausencia de un estabilizador preformado y en el que el polialcohol base es un poliéter polialcohol con una funcionalidad nominal de más de 2,5 y un peso molecular en el intervalo de 2.000 a 14.000, y en el que por lo menos uno de R_5 , R_6 y R_7 es un grupo alquilo y se selecciona de un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo metilo terciario.

También se prevé un proceso para la preparación de un polialcohol polimérico, polialcohol polimérico que puede tener un contenido de polímero sólido que es como mucho alrededor de 60% en peso, comprendiendo el proceso mezclar un polialcohol base, uno o más monómeros etilénicamente insaturados, un iniciador de polimerización, opcionalmente un macrómero, y opcionalmente un agente de transferencia de cadena, y polimerizar la mezcla obtenida de este modo a una temperatura de por lo menos de alrededor de 50°C a como mucho alrededor de 200°C, en el que el iniciador es de la fórmula (I) anterior como se describe anteriormente, en el que R_1 es un grupo alquilo y R_2 es un grupo alquilo de fórmula (III) como se describe anteriormente, en el que R_3 y R_4 son iguales o diferentes y son un grupo alquilo, R_5 y R_6 son iguales o diferentes y son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R_7 , R_8 , y R_9 son iguales o diferentes y son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, con la condición de que R_7 , R_8 y R_9 no son todos átomos de hidrógeno en un caso en el que tanto R_5 como R_6 son átomos de hidrógeno.

La temperatura de polimerización es menor de alrededor de 120°C, apropiadamente menor de 115°C, más apropiadamente alrededor de 110°C o menos.

Tal como se describe aquí, R_1 puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, típicamente de 4 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo apropiados para R_1 son terc-butilo, 1-etilpropilo, 1-etilpentilo y 2,4,4-trimetilpentilo. Según la presente invención, R_1 es 1-etilpentilo.

En relación con la fórmula (II), típicamente, R_3 y R_4 son un grupo alquilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, más apropiadamente de 1 a 4 átomos de carbono. R_3 y R_4 se pueden seleccionar de etilo o etilo. En una realización de la invención, R_3 y R_4 son iguales y son ambos metilo.

Como se describe aquí, R_5 , R_6 y R_7 pueden ser todos un átomo de hidrógeno en cuyo caso $-C(R_5)(R_6)(R_7)$ es un grupo metilo. Según la invención, por lo menos uno de R_5 , R_6 y R_7 es un grupo alquilo y se puede seleccionar de un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo butilo terciario. En una realización específica de la invención tanto R_5 como R_6 son átomos de hidrógeno y R_7 es un grupo alquilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, tal que incluye un grupo metilo, etilo o butilo terciario (terc-butilo).

En relación con la fórmula (III), típicamente, R_3 y R_4 son un grupo alquilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, más

apropiadamente de 1 a 4 átomos de carbono. R₃ y R₄ se pueden seleccionar de metilo o etilo. En un ejemplo, R₃ y R₄ son iguales y son ambos metilo.

En un caso en el que R₅ y R₆ son un grupo alquilo, el grupo alquilo tiene apropiadamente hasta 10 átomos de carbono, opcionalmente de 1 a 4 átomos de carbono. R₅ y R₆ pueden ser metilo o etilo.

5 En un caso en el que uno o más de R₇, R₈ y R₉ son un grupo alquilo, el grupo alquilo tiene hasta 10 átomos de carbono, opcionalmente por lo menos de 1 y a 4 átomos de carbono. R₇, R₈ y R₉ pueden ser metilo o etilo. En un ejemplo, R₇, R₈ y R₉ son todos iguales y son metilo. Los ejemplos de los grupos alquilo R₂ de fórmula (II) son terc-butilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3-trimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,1,2,2-tetrametilpropilo y 1,1,2,2-tetrametilbutilo. En una realización de la invención, el grupo alquilo R₂ es 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

10 En realizaciones específicas de la invención, R₁ y R₂ son grupos alquilo que no contienen heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno y/o azufre.

Los ejemplos de los grupos alquilo R₂ de fórmula (III) incluyen 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3-trimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,1,2,2-tetrametilpropilo y 1,1,2,2-tetrametilbutilo.

15 En una realización específica de la invención, el iniciador es peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, es decir, un compuesto de fórmula (I) en la que R₁ es 1-etilpentilo y R₂ es 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

20 El uso de dicho peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo en la producción de polialcoholes poliméricos se sugiere en el documento EP1624005. Dicho documento EP1624005 describe un proceso para fabricar un polialcohol polimérico, que comprende polimerizar por radicales un polialcohol base, un estabilizador preformado de alta potencia, por lo menos 1 monómero etilénicamente insaturado, por lo menos 1 iniciador de polimerización por radicales libres, y un agente de transferencia de cadena. Dicho peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo se sugiere como solo 1 de muchos iniciadores que se podrían usar en dicho proceso. Además, el documento EP1624005 requiere adicionalmente la presencia de un estabilizador preformado y también que el polialcohol polimérico sea un polialcohol polimérico de "ultra alto contenido de sólidos". Como se define en el documento EP1624005, "ultra alto contenido de sólidos" quiere decir que el contenido de polímero sólido en el polialcohol polimérico es mayor que 60% en peso. Además, las temperaturas de reacción descritas en dicho documento EP1624005 son ampliamente superiores a 120°C para los iniciadores del tipo usado en la presente invención.

25 En la presente invención, el contenido de polímero sólido del polialcohol polimérico, que es la cantidad de polímero sólido basado en la cantidad total de polímero y polialcohol, es como mucho 60% en peso. Apropiadamente, el contenido de polímero sólido es de 25 a 55% en peso. Preferentemente, el contenido de polímero sólido es de 30 a 55% en peso, más preferentemente de 35 a 55% en peso.

30 El presente proceso puede ser un proceso continuo, discontinuo o semidiscontinuo. Sin embargo, el presente proceso funciona bien como un proceso discontinuo o semidiscontinuo. En este último caso, se añaden uno o más compuestos al reactor continuamente durante un período de tiempo limitado. Tal adición continua puede tener lugar cuando se añaden los compuestos a mezclar en una fase inicial y/o cuando se agregan los compuestos después de tal fase inicial. El funcionamiento discontinuo y el funcionamiento semidiscontinuo difieren del funcionamiento continuo en que, en el funcionamiento discontinuo y semidiscontinuo, el producto se retira del reactor de forma discontinua. El comportamiento de incrustaciones puede variar entre el funcionamiento continuo y discontinuo.

35 El proceso de la presente invención muestra una ventaja particular para reducir el nivel de incrustaciones de las paredes del reactor que puede dar como resultado una reducción de la transferencia efectiva de calor durante la reacción de polimerización. Se apreciará que en procesos discontinuos, semidiscontinuos y continuos la transferencia efectiva de calor es esencial para asegurar el funcionamiento eficiente (es decir, reducir la necesidad de un consumo incrementado de energía) así como mantener un control efectivo del proceso de reacción. En una realización de la invención descrita con más detalle a continuación, en un proceso continuo el incremento entre proceso discontinuo y proceso discontinuo se redujo en casi 60% cuando se usó un iniciador de polimerización de fórmula I en las condiciones de reacción de la invención. Adicionalmente, la tasa de reemplazo del filtro se redujo también en alrededor de un tercio cuando se compara con procesos que usan un iniciador diferente. Como se describe aquí se puede preparar un polialcohol polimérico mezclando un polialcohol base, uno o más monómeros etilénicamente insaturados, un iniciador de polimerización, opcionalmente un macrómero, y opcionalmente un agente de transferencia de cadena, y polimerizar la mezcla obtenida de este modo a una temperatura de 50 a 200°C. Los procesos para preparar polialcoholes poliméricos se describen, por ejemplo, en los documentos WO1999040144, WO2003097712 y WO2008122581.

40 Tal preparación de polialcohol polimérico se lleva a cabo preferentemente en un recipiente reactor de acero inoxidable. Además, preferentemente, el recipiente reactor es un reactor de depósito continuamente agitado, más preferentemente un reactor de depósito continuamente agitado de acero inoxidable.

45 Como se describe aquí, la temperatura a la que se lleva a cabo la polimerización puede estar comprendida en el intervalo de 50 a 200°C, apropiadamente de 70 a 150°C, más preferentemente de 80 a 130°C. Según la invención, la

temperatura de polimerización es menor de alrededor de 120°C, apropiadamente menor de 115°C, más apropiadamente alrededor de 110°C o menos. Además, se prefiere que durante todo el proceso de polimerización, la temperatura se mantenga constante a un cierto valor, con la condición de que aún es permisible una desviación de más o menos 10°C de dicho valor. Dentro de dicha realización preferida, se prefiere que durante todo el proceso de polimerización, la temperatura se mantenga en un valor comprendido en el intervalo de alrededor de 70 a alrededor de 120°C, preferentemente de alrededor de 80 a alrededor de 115°C.

La presión a la que se puede llevar a cabo la polimerización está apropiadamente comprendida en el intervalo de 0,01 a 5 bares absolutos, más apropiadamente de 0,05 a 4 bares absolutos.

El polialcohol base usado preferentemente es un poliéter polialcohol, también denominado con frecuencia polioxialquileno polialcoholes. Tales poliéter polialcoholes se obtienen típicamente haciendo reaccionar un compuesto de partida que tiene una pluralidad de átomos de hidrógeno activo con uno o más óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de dos o más de estos. Como se describe aquí, los poliéter polialcoholes apropiados son aquellos que tienen un peso molecular nominal en el intervalo de 350 a 15.000. Además, como se describe aquí, los poliéter polialcoholes tienen apropiadamente una funcionalidad nominal (Fn) media de por lo menos 2,0, típicamente mayor de 2,0 y en un ejemplo una Fn media de por lo menos 2,9. Según la invención, se ha encontrado particularmente ventajoso usar polialcoholes que tienen un peso molecular en el intervalo de 2.000 a 14.000. Tales polialcoholes preferentemente tienen además una Fn mayor de 2,5, y apropiadamente en el intervalo de alrededor de 2,5 a alrededor de 3,0. El valor de hidroxilo del polialcohol tiene apropiadamente un valor de 10 a 150 mg de KOH/g, más apropiadamente de 20 a 75 mg de KOH/g. Los ejemplos de polialcoholes apropiados incluyen CARADOL SC46-02, CARADOL SC36-13, CARADOL MC36-03, CARADOL SC56-02, CARADOL SC36-11, CARADOL SC48-03 y CARADOL MH56-03 (CARADOL es una marca comercial). Lo más preferentemente, se usan el polialcohol CARADOL SC56-02 y el polialcohol CARADOL SC48-03.

Los monómeros etilénicamente insaturados apropiados para preparar el polímero dispersado incluyen hidrocarburos vinilaromáticos, como estireno, alfa-metilestireno, beta-metilestireno y varios otros estirenos sustituidos con alquilo. De estos, se prefiere el uso de estireno. El monómero vinilaromático se puede usar solo o en combinación con otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilideno, varios acrilatos y dienos conjugados como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros etilénicamente insaturados preferidos a usar para el propósito de la presente invención son estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 30:70 a 100:0. Sin embargo, es particularmente preferido usar estireno solo o una combinación de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso estireno:acrilonitrilo de 50:50 a 75:25, que da como resultado poliestireno disperso y copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), respectivamente.

Preferentemente, se alimenta un macrómero cuando se prepara el polialcohol polimérico. Dentro de la presente memoria descriptiva, se considera que un macrómero es un polialcohol que puede contener una o más insaturaciones y cuyo propósito es efectuar una dispersión estable de las partículas de polímero en el polialcohol base, dichas partículas de polímero obtenidas polimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Los macrómeros que se pueden usar incluyen, pero no están limitados al producto de reacción de un polialcohol con un compuesto insaturado reactivo tal como anhídrido maleico, anhídrido ftálico, ácido fumárico, 1,1-dimetil-m-isopropenil-bencil-isocianato, metacrilato de isocianatoetilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de metilo, ácido acrílico y metacrílico, cloruro de metacrilato, metacrilato de glicidilo y alil-glicidil-éter. Si se emplea un ácido o anhídrido policarboxílico, se prefiere hacer reaccionar el polialcohol insaturado con un óxido de alquileo. El polialcohol para preparar el macrómero preferentemente tiene una funcionalidad hidroxilo de por lo menos 2.

Un macrómero apropiado se ha descrito en el documento WO199940144. Tal macrómero es apropiado como precursor estabilizador en un polialcohol polimérico, y se ha preparado por un proceso que comprende hacer reaccionar un polialcohol con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico que no contiene ningún doble enlace polimerizable, y subsecuentemente hacer reaccionar el aducto obtenido de este modo con un compuesto de epóxido que contiene un doble enlace polimerizable. El polialcohol preferentemente es sorbitol o una mezcla de sorbitol con uno o más dialcoholes (incluyendo agua), habiendo reaccionado dicho sorbitol o dicha mezcla con una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno. El anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico preferentemente es anhídrido ftálico. El compuesto de epóxido preferentemente es metacrilato de glicidilo o acrilato de glicidilo. El aducto se puede hacer reaccionar parcialmente primero con un compuesto de epóxido difuncional o de mayor funcionalidad antes de hacerlo reaccionar con el compuesto de epóxido que contiene un doble enlace polimerizable. Además, el polialcohol se puede hacer reaccionar con un compuesto de isocianato difuncional o de mayor funcionalidad antes de la reacción entre el polialcohol y el anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico. Un método para preparar el macrómero comprende hacer reaccionar el aducto primero parcialmente con el compuesto de epóxido que contiene un doble enlace polimerizable y subsecuentemente hacer reaccionar el producto de reacción obtenido de este modo con un compuesto de epóxido difuncional o de mayor funcionalidad o un compuesto de isocianato difuncional o de mayor funcionalidad.

El macrómero apropiadamente tiene un peso molecular nominal de por lo menos 4.000, típicamente en el intervalo de 5.000 a 50.000.

La cantidad de monómeros etilénicamente insaturados presente durante el proceso de la presente invención puede variar ampliamente. En cualquier momento durante el proceso según la presente invención, la cantidad de monómero etilénicamente insaturado diferirá generalmente entre 0 y 60% en peso basado en el peso total de polialcohol base, polímero, monómero(s) y opcionalmente macrómero. Es posible tener todo el polialcohol base alimentado inicialmente, mientras que también es posible añadir la mayoría del polialcohol base después de la iniciación de la polimerización.

El polialcohol base adicional añadido opcionalmente después de la iniciación de la polimerización puede ser igual o puede ser diferente del polialcohol base alimentado inicialmente. Preferentemente, el polialcohol base es el mismo.

El iniciador de polimerización se aplica usualmente en una cantidad de 0,01 a 5% en peso basado en el peso total de monómeros. Se pueden añadir también o estar presentes en el medio de reacción de polimerización agentes de transferencia de cadena. Preferentemente, se alimentan al reactor en la fase inicial del presente proceso. El uso de agentes de transferencia de cadena y su naturaleza se conoce en la técnica. Los agentes de transferencia de cadena permiten un control del peso molecular y/o la reticulación que ocurre entre las distintas moléculas de polímero y por consiguiente puede afectar a la estabilidad de polialcohol polimérico. Si es que se usa, un agente de transferencia de cadena se usa apropiadamente en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, más apropiadamente de 0,2 a 10% en peso, y lo más apropiadamente de 0,3 a 7% en peso, basado en el peso total de producto final. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena apropiados son 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano y mercaptanos, tales como dodecanotiol, etanodiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol y toluenotiol. Preferentemente se usa isopropanol como agente de transferencia de cadena.

También se pueden aplicar otros compuestos, tales como compuestos que facilitan la mezcla de los diversos componentes, compuestos que tienen un efecto reductor de la viscosidad y/o compuestos que permiten que uno o más de los componentes usados se disuelvan mejor en el medio de reacción. Un ejemplo de un compuesto que tiene un efecto reductor de la viscosidad, permitiendo de este modo una mejor mezcla de los componentes, es tolueno. Los compuestos auxiliares como tolueno pueden estar presentes en la alimentación y/o en el reactor.

Según la invención la reacción de polimerización ocurre sustancialmente en ausencia de un estabilizador preformado. El estabilizador preformado es típicamente una pequeña cantidad de un copolímero preformado de estireno, acrilonitrilo y un macrómero en la mezcla de polimerización que se forma separadamente y se dosifica en la reacción para estabilizar la mezcla. De este modo el estabilizante preformado es un componente que se añade al proceso como un ingrediente separado. Es usualmente el producto de reacción de un macrómero, en presencia de estireno, acrilonitrilo, y disolventes/agentes de transferencia de cadena como, por ejemplo, IPA, tolueno y/o un polialcohol, y también un iniciador de radicales. El estabilizador preformado se almacena típicamente en un depósito/recipiente tampón desde el que se dosifica al proceso del polialcohol polimérico. En la presente invención no es necesario introducir uno o más componentes de estabilizador preformado a la mezcla de reacción antes de la etapa de polimerización lo que representa una ventaja considerable frente a métodos previamente conocidos.

La presente invención también se refiere a un polialcohol polimérico, preferentemente un subproducto de polialcohol polimérico libre, obtenible por el proceso de la presente invención.

El polialcohol polimérico obtenible por el proceso de la presente invención es muy apropiado para la preparación de espumas de poliuretano, espumas de poliuretano especialmente flexible, haciéndolo reaccionar con un poliisocianato apropiado en presencia de uno o más catalizadores de poliuretano apropiados, un agente de expansión apropiado, uno o más tensioactivos y opcionalmente un agente de reticulación. Esta reacción también se denomina comúnmente espumado. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso para preparar una espuma de poliuretano espumando una composición que comprende un polialcohol polimérico obtenible por el proceso de la presente invención y un componente de poliisocianato.

Además, la presente invención se refiere a una espuma de poliuretano obtenible por dicho proceso de espumado. Aún más, la presente invención se refiere a un artículo conformado que comprende dicha espuma de poliuretano.

Los catalizadores de poliuretano son conocidos en la técnica e incluyen muchos compuestos diferentes. Una extensa lista de catalizadores de poliuretano se da, por ejemplo, en la memoria descriptiva de la patente de EE.UU. No. 5.011.908. Para el propósito de la presente invención, los catalizadores apropiados incluyen catalizadores basados en estaño, tales como sales de estaño y sales de dialquil-estaño de ácidos carboxílicos. Los ejemplos específicos son octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, acetato de dibutilestaño y diacetato de dibutilestaño. Otros catalizadores apropiados son aminas terciarias, tales como, por ejemplo, bis(2,2'-dimetilamino)-etil-éter, trimetilamina, trietilamina, trietilendiamina y dimetiletanolamina. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria disponibles comercialmente son los vendidos con los nombres comerciales NIAx, TEGOAMIN y DABCO (todas las marcas comerciales). El catalizador se usa típicamente en una cantidad de 0,01 a 2,0 partes en peso por cien partes en peso de polialcohol polimérico (php). Las cantidades preferidas de catalizador son de 0,05 a 1,0 php.

El uso de agentes de reticulación en la producción de espumas de poliuretano es bien conocido. Se sabe que las glicolaminas polifuncionales son útiles para este propósito. La glicolamina polifuncional que se usa más

IPA = isopropanol (agente de transferencia de cadena).

5 En la fase de inicio del proceso discontinuo, se alimentaron al reactor 182,5 g de polialcohol base, 40,4 g de macrómero, 45,5 g de IPA, 7,8 g de estireno y 2,8 g de acrilonitrilo. El reactor era un reactor de depósito continuamente agitado de acero inoxidable. Además, se realizó el calentamiento de los contenidos del reactor hasta 100°C. Este calentamiento se consiguió por calentamiento externo, con vapor de agua, de la pared del reactor.

Una vez que los contenidos del reactor tenían una temperatura de alrededor de 100°C, se inició la polimerización alimentando 52,3 g de una disolución al 8% en peso del iniciador de polimerización AMBN en el polialcohol base, 296,3 g de polialcohol base, 295,7 g de estireno y 140,1 g de acrilonitrilo al reactor. La temperatura de polimerización dentro del reactor se mantuvo a 100°C.

10 Ejemplo 1

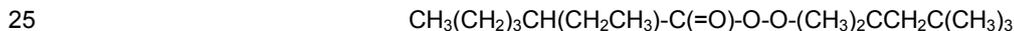
Se preparó un polialcohol polimérico aplicando el siguiente proceso discontinuo.

15 En la fase de inicio del proceso discontinuo, se alimentaron al reactor 182,5 g de polialcohol base, 40,4 g de macrómero, 45,5 g de IPA, 7,8 g de estireno y 2,8 g de acrilonitrilo. El reactor era un reactor de depósito continuamente agitado de acero inoxidable. Además, se realizó el calentamiento de los contenidos del reactor hasta 100°C. Este calentamiento se consiguió por calentamiento externo, con vapor de agua, de la pared del reactor.

Una vez que los contenidos del reactor tenían una temperatura de alrededor de 100°C, se inició la polimerización alimentando 52,3 g de una disolución al 5% en peso del iniciador de polimerización en el polialcohol base, 296,3 g de polialcohol base, 295,7 g de estireno y 140,1 g de acrilonitrilo al reactor. La temperatura de polimerización dentro del reactor se mantuvo entre 100 y 110°C.

20 El polialcohol base y el macrómero eran los mismos que el polialcohol base y macrómero usados en el Ejemplo de referencia 1.

El iniciador de polimerización era peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo. Tal iniciador es un compuesto de fórmula $R_1-C(=O)-O-O-R_2$ en la que R_1 es 1-etilpentilo y R_2 es 1,1,3,3-tetrametilbutilo, es decir un compuesto de la siguiente fórmula:



Ejemplo 1 y Ejemplo de referencia 1 a gran escala

30 Un proceso discontinuo similar al que se describe anteriormente en el Ejemplo de referencia 1, usando ABMN como iniciador se realizó a gran escala. Después de descargar el contenido del reactor, se inició un nuevo proceso discontinuo. Para cada proceso discontinuo, el tiempo por proceso discontinuo se incrementó comparado con el tiempo por proceso discontinuo del proceso discontinuo precedente. El incremento del tiempo por proceso discontinuo medio para los procesos discontinuos 6 a 34 era 0,92 minutos (por proceso discontinuo).

Antes del cambio del iniciador, se realizó una limpieza con acetona para retirar las incrustaciones adheridas a las paredes interiores y las partes internas del reactor.

35 Después de dicho lavado con acetona, se realizó a gran escala un proceso discontinuo similar al que se describe anteriormente en el Ejemplo 1, usando peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo como iniciador en lugar de AMBN. Después de descargar el contenido del reactor, se inició un nuevo proceso discontinuo. Para cada proceso discontinuo, el tiempo por proceso discontinuo se incrementó comparado con el tiempo por proceso discontinuo del proceso discontinuo precedente. El incremento del tiempo por proceso discontinuo medio para los procesos discontinuos 6 a 34 era solo 0,39 minutos (por proceso discontinuo). Este menor incremento del tiempo por proceso discontinuo comparado con cuando se usa AMBN como iniciador (0,92 minutos como se menciona anteriormente) indica que, sorprendentemente, se producen menos incrustaciones cuando se usa peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo como iniciador.

45 Se demostró también que se producen menos incrustaciones por el uso de peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo como iniciador por el efecto sobre el número de reemplazos de filtro. Al final de cada uno de los anteriores procesos discontinuos, el contenido del reactor tenía que ser descargado. Esto se realizó haciendo pasar el contenido del reactor a través de un filtro y a otro recipiente. El filtro se usó para retirar cualquier incrustación suelta que puede estar presente en el contenido del reactor. Esta incrustación se retiene por el filtro. Si hay demasiadas incrustaciones retenidas por el filtro, el producto de polialcohol polimérico puede que ya no pase a través del filtro, en cuyo caso el filtro necesita ser reemplazado por un filtro limpio.

50 Se ha visto que cuando se usa AMBN como iniciador en los anteriores procesos discontinuos, se requerían 0,26 filtros por proceso discontinuo. Por otra parte, cuando se usa peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo como iniciador en los anteriores procesos discontinuos, solo se requerían 0,17 filtros por proceso discontinuo.

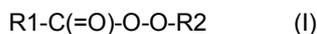
El contenido de polímero sólido del producto de polialcohol polimérico obtenido después de cada uno de los

anteriores procesos discontinuos, en el que el iniciador era AMBN o peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, era de alrededor de 43% en peso.

5 Aunque se han descrito aquí en detalle realizaciones particulares de la invención, esto se ha hecho a modo de ejemplo y solo para propósitos de ilustración. Las anteriormente mencionadas realizaciones no se desea que sean limitantes con respecto al alcance de las reivindicaciones adjuntas, a continuación. Se contempla por los inventores que se pueden hacer varias sustituciones, alteraciones, y modificaciones de la invención sin apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un polialcohol polimérico que tiene un contenido de polímero sólido que es como mucho 60% en peso, proceso que comprende mezclar un polialcohol base, uno o más monómeros etilénicamente insaturados, un iniciador de polimerización, opcionalmente un macrómero, y opcionalmente un agente de transferencia de cadena, y polimerizar la mezcla obtenida de este modo a una temperatura por debajo de 120°C, en el que el iniciador es de la fórmula



en la que R1 es 1-etilpentilo y R2 es un grupo alquilo de fórmula



- 10 en la que R3 y R4 son iguales o diferentes y son un grupo alquilo, R5, R6 y R7 son iguales o diferentes y son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, en el que la reacción de polimerización ocurre sustancialmente en ausencia de un estabilizador preformado y en el que el polialcohol base es un poliéter polialcohol con una funcionalidad nominal media de más de 2,5 y un peso molecular en el intervalo de 2.000 a 14.000, y en el que por lo menos uno de R5, R6 y R7 es un grupo alquilo y se selecciona de un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo butilo terciario.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que R2 se selecciona de: butilo terciario, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3-trimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,1,2,2-tetrametilpropilo o 1,1,2,2-tetrametilbutilo.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la temperatura de polimerización es opcionalmente menor de alrededor de 115°C, más apropiadamente alrededor de 110°C o menos.
- 20 4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R2 es 1,1,3,3-tetrametilbutilo.
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se usa un macrómero y el macrómero se obtiene haciendo reaccionar un polialcohol con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico que no contiene ningún doble enlace polimerizable, y subsecuentemente haciendo reaccionar el aducto obtenido de este modo con un compuesto de epóxido que contiene un doble enlace polimerizable.
- 25 6. Un proceso para preparar una espuma de poliuretano espumando una composición que comprende un polialcohol polimérico obtenible por el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y un componente de poliisocianato.
7. Una espuma de poliuretano obtenible por el proceso según la reivindicación 6.