

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 165**

51 Int. Cl.:

| | | | |
|--------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C08L 75/04 | (2006.01) | C08L 19/00 | (2006.01) |
| C09D 175/08 | (2006.01) | | |
| C08F 283/06 | (2006.01) | | |
| C08G 18/63 | (2006.01) | | |
| C08G 18/69 | (2006.01) | | |
| C08F 290/06 | (2006.01) | | |
| C08G 18/28 | (2006.01) | | |
| C08G 18/40 | (2006.01) | | |
| C08G 18/48 | (2006.01) | | |
| C08L 9/00 | (2006.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2015 PCT/EP2015/077833**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2016 WO16083538**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2015 E 15801796 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3224291**

54 Título: **Síntesis de polioles poliméricos en polioles insaturados, polioles poliméricos y su uso**

30 Prioridad:

27.11.2014 EP 14195072

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

13.02.2020

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KOENIG, CHRISTIAN;
EMGE, ANDREAS y
OTERO MARTINEZ, IRAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 742 165 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

Síntesis de polioles poliméricos en polioles insaturados, polioles poliméricos y su uso

- 5 La presente invención se refiere a la síntesis de polioles poliméricos en polioles insaturados como fase líquida y su uso.
- 10 Los documentos WO 2013039907 y US 20100160469 (BASF SE, Bayer) describen la producción de dispersiones de polioliol polimérico a partir de aceites naturales para la preparación de polioles poliméricos usando polioles macrómeros, monómeros polimerizables, agentes de transferencia de cadena e iniciadores de radicales por polimerización por radicales libres.
- 15 El documento JP 2011207943 A (Sanyo) describe la producción de dispersiones de polioliol polimérico a base de aceite de ricino y derivados de aceite de ricino. Los productos obtenidos supuestamente tienen excelentes estabildades de dispersión. El documento JP2011098310 describe el uso de tales polioles para la fabricación de materiales de sellado de poliuretano (PU).
- 20 El documento JP2010177066 describe el uso de tales polioles en resinas de PU y el documento WO 2010055631, en materiales de sellado para módulos de membrana.
- El documento JP61200116 (Sanyo) describe polioles poliméricos hechos a partir de poliéter polioles, poliéster polioles y polioles de bajo peso molecular como fase líquida y a partir de monómeros etilénicamente insaturados que forman la fase dispersa.
- 25 El documento EP755953 menciona la producción de polioles poliméricos a partir de polioles de aceite de ricino modificado por polimerización por radicales libres. Los polioles de aceite de ricino modificado se obtuvieron por transesterificación de aceite de ricino con polioles a base de óxido de propileno (PO), óxido de etileno (EO) y ácidos grasos diméricos. Los productos supuestamente son dispersiones de copolímeros de injerto de baja viscosidad, estables, sin aglomerados. El uso de aceite de ricino modificado sugiere que el aceite de ricino no modificado no era apropiado.
- 30 El documento WO 2009/138379 A2 describe dispersiones que contienen al menos un polímero líquido y al menos una mezcla de partículas poliméricas que comprende al menos un sólido fundible y al menos un copolímero.
- 35 El documento WO 2008/055952 A1 describe dispersiones de polioliol, que comprenden al menos un polioliol y al menos una mezcla de partículas poliméricas que comprende al menos un polímero termoplástico y al menos un copolímero de bloque.
- 40 El documento EP 3137529 describe un proceso para la producción de polioles poliméricos usando una extrusora y un rotor-estator.
- El documento EP 3137527 describe un estabilizante para procesos de emulsificación por fusión para producir polioles poliméricos.
- 45 Los polioles poliméricos, también conocidos como polioles rellenos, son fluidos viscosos que comprenden partículas finas dispersas en polioles. Los ejemplos de sólidos usados incluyen copolímeros de estireno-acrilonitrilo y poliureas. Los sólidos se preparan típicamente por polimerización in situ de monómeros en el polioliol de base. Los polioles poliméricos se usan comúnmente para la producción de espumas poliuretánicas.
- 50 En algunos casos, es deseable usar compuestos que contienen insaturación C-C como fase líquida mencionada como polioles portadores o portadores para polioles poliméricos. Por ejemplo, puede ser preferible emplear compuestos a partir de fuentes renovables naturales, tales como aceites vegetales, como materia prima, debido al suministro limitado de recursos fósiles. Estos compuestos usualmente contienen insaturación C-C.
- 55 Sin embargo, un problema que se halla con frecuencia cuando se usan compuestos de alcohol C-C-insaturados como portadores para polioles poliméricos es que pueden tener lugar varias reacciones colaterales durante la polimerización por radicales. Esto lleva a menudo a una elevada viscosidad del producto. A veces, prácticamente es imposible procesar estos polioles poliméricos, al menos para aplicaciones estándar.
- 60 Además, la filtración de este producto de polioliol polimérico obtenido mediante polimerización por radicales es usualmente necesaria, pero cuando se usan compuestos de alcohol C-C-insaturados como portadores, la etapa de filtración es mayormente muy difícil e insume mucho tiempo debido a la formación de partículas más grandes indeseadas. Además, el producto de polioliol polimérico obtenido mediante polimerización por radicales en algunos casos no es del todo homogéneo.
- 65 De esta manera, había una necesidad en la técnica de evitar los problemas antes mencionados. Además, estaba el

deseo en la técnica de proporcionar polioles poliméricos hidrófobos, por ejemplo, para el uso en la producción de poliuretanos para aplicaciones de revestimiento.

5 Sorprendentemente, los problemas mencionados se podían superar usando un proceso puramente mecánico para la producción de polioles poliméricos en polioles insaturados, en un llamado proceso de “emulsificación por fusión”.

10 El proceso de emulsificación por fusión es muy diferente del proceso estándar para la síntesis de polioles poliméricos mediante polimerización por radicales. Si bien no hay reacción de polimerización química en el proceso de emulsificación por fusión, la dispersión se crea mediante un proceso físico (es decir, mecánico). Por ello, el método de emulsificación por fusión también requiere estabilizantes diferentes (como se define más abajo).

La expresión “emulsificación por fusión” se define en el documento WO 2009/155427 de la siguiente manera:

15 Otro modo de dispersión del polímero previamente formado consiste en fundirlo y luego mezclar el polímero fundido con el poliol bajo cizallamiento. La acción de cizallamiento rompe el polímero fundido en pequeñas gotitas que se dispersan en la fase del poliol. Este proceso se describe en la patente US N° 6.623.827. Esta patente describe un proceso en el que un polímero previamente formado se funde en una extrusora, se mezcla con un estabilizante y un poliéter poliol y posteriormente se mezcla con más del poliéter poliol. La mezcla se enfría luego para solidificar las partículas.

20 Usualmente, es necesario usar estabilizantes, como se define más abajo, para mantener la dispersión estable (es decir, para evitar la separación de fases).

25 De este modo, un objeto de la presente invención consiste en un proceso para preparar un poliol polimérico, que comprende mezclar al menos un copolímero de estireno-acrilonitrilo termoplástico fundido (TP) con al menos un poliol (P) en presencia de al menos un estabilizante (S), en donde dicho estabilizante (S) comprende del 10 al 70% en peso, preferiblemente del 30 al 60% en peso, más preferiblemente, del 40 al 55% en peso, en base a la suma de todos los componentes, de al menos un poliol P2 y al menos un poliol CSP que comprende el producto de reacción de al menos un macrómero M, estireno y acrilonitrilo en poliol P2, opcionalmente con un iniciador y/o un agente de transferencia de cadena, en donde el contenido de macrómero M del estabilizante (S) está comprendido entre el 30-70% en peso, preferiblemente entre el 35 y el 54% en peso, en base a la suma de todos los componentes y el macrómero M se define como una molécula que comprende uno o más enlaces dobles polimerizables capaces de copolimerizar con monómeros vinílicos y que comprende una o más cadenas de poliéter terminadas en hidroxilo, en donde el poliol (P) comprende al menos un enlace de carbono-carbono insaturado por molécula.

35 En una realización preferida, el poliol CSP tiene estructura de peine.

40 La mezcla se puede llevar a cabo con un agitador, en una realización. La mezcla también se puede realizar con un agitador, con agitación vigorosa.

45 En otra realización del proceso de la invención, en una primera etapa (1), TP, P y S se alimentan en una extrusora (E) para formar una dispersión inicial y la dispersión inicial obtenida de la extrusora luego se alimenta, en una segunda etapa (2), en al menos un dispositivo de rotor-estator (RS) que comprende al menos una combinación de rotor-estator y posteriormente (3) la dispersión se enfría a menos de la T_g del copolímero de estireno-acrilonitrilo termoplástico (TP) para obtener el poliol polimérico final.

En una realización preferida de la presente invención, el poliol (P) tiene en promedio al menos dos, preferiblemente al menos 2,5 enlaces dobles por molécula.

50 El número medio de enlaces dobles por molécula se puede determinar midiendo el índice de yodo de acuerdo con la norma DIN 53241-1:1995-05 (en base a la adición de monocloruro de yodo a enlaces dobles olefínicos).

En otra realización de la presente invención, el poliol (P) comprende al menos un polibutadieno diol.

55 En otra realización de la presente invención, el poliol (P) consiste en un polibutadieno diol.

60 La expresión polibutadieno diol, en el contexto de la presente invención, se refiere a dioles terminados en hidroxilo de bajo peso molecular a base de homopolímeros de butadieno con pesos moleculares (M_n) inferiores a 10000 g/mol.

65 Los polibutadieno dioles, como se usan en la presente invención, se pueden seleccionar del grupo que consiste en resinas Krasol® y resinas Poly bd®, fabricadas por Cray Valley.

En particular, se pueden usar las siguientes resinas Krasol® y Poly bd®, por separado o en combinación: LBH2000, LBSH-3000, LBH P-2000, LBH P-3000, Poly bd R45HTLO, Poly bd R45V, Poly bd R20LM.

ES 2 742 165 T3

La siguiente tabla brinda una síntesis de resinas de polibutadieno que se pueden usar para el proceso según la invención.

| Krasol® | | | | | | |
|--------------------------|------------------|--|------------|------------------|-------------------------|---------------|
| Resinas de polibutadieno | | | | | | |
| Producto | Funcionalidad OH | 1,2 vinilo (% en peso, respecto del compuesto total) | Mn (g/mol) | Valor OH (meg/g) | Viscosidad Pa.s a 30 °C | Funcionalidad |
| LBH 2000 | 1,9 | 65 | 2100 | 0,91 | 9 | OH secundario |
| LBH 3000 | 1,9 | 65 | 3000 | 0,64 | 13 | OH secundario |
| LBH 5000 | 1,9 | 65 | 5000 | 0,38 | 19 | OH secundario |
| LBH P 2000 | 1,9 | 65 | 2100 | 0,91 | 9 | OH primario |
| LBH P 3000 | 1,9 | 65 | 3000 | 0,64 | 13 | OH primario |
| LBH- P 5000 | 1,9 | 65 | 5000 | 0,38 | 19 | OH primario |
| Resinas de poliolefina | | | | | | |
| | | | | | | Hidrogenada |
| HLBH- P2000 | 1,9 | - | 2100 | 0,91 | 62,6 | OH primario |
| HLBH- P 3000 | 1,9 | - | 3000 | 0,64 | 40 | OH primario |

5 - Calidades de Poly bd

| Nombre comercial | Mn (g/mol) | Tg (°C) | Vinilo (%) | Viscosidad (cps a 30 °C) | Funcionalidad |
|------------------|------------|---------|------------|--------------------------|---|
| R45HTLO | 2700 | -75 | 20 | 5000 |  |
| R20LM | 1230 | -70 | 20 | 1400 | |

- Calidades de Krasol

| Nombre comercial | Mn (g/mol) | Tg (°C) | Vinilo (%) | Viscosidad (cps a 25 °C) | Funcionalidad |
|------------------|------------|---------|------------|--------------------------|---|
| LBH 2000 | 2100 | -33 | 65 | 13.000 |  secundario |
| LBH 3000 | 3000 | -40 | 65 | 20.000 | |
| LSH 6000 | 5000 | -45 | 65 | 29.000 | |
| LBH 10000 | 10000 | -50 | 65 | 35.000* |  primario |
| LBH-P 2000 | 2100 | -30 | 65 | 13.000 | |
| LBH-P 3000 | 3000 | -41 | 65 | 20.000 | |
| LBH-P 5000 | 5000 | -42 | 65 | 29.000 | |

10

Funcionalidad OH de R45HTLO: índice OH 0,85 meq/g y de R20 LM: índice OH 1,8 meq/g.

En una realización preferida del proceso de la invención, el poliol (P) comprende al menos un polibutadieno diol.

- 5 Ventajosamente, los polibutadieno dioles usados para esta invención tienen una funcionalidad OH en el intervalo de 1,5 a 2,5, preferiblemente de 1,7 a 2,1, y/o un contenido de 1,2-vinilo del 55 al 75%, preferiblemente del 60 al 70%, y/o un peso molecular (Mn) de 1000 a 6000 g/mol, preferiblemente de 1200 a 5500 g/mol, más preferiblemente, de 2000 a 5200 g/mol, y/o un índice OH de 0,2 a 1,2 mg de KOH/g, preferiblemente 0,3 a 1,0 mg de KOH/g, y/o una viscosidad a 30 °C de 8 a 25 Pa.s, preferiblemente de 9 a 20 Pa.s.
- 10 En una realización diferente del proceso de la invención, el polioliol (P) comprende al menos un aceite natural insaturado con al menos un grupo funcional OH por molécula, preferiblemente aceite de ricino.
- En una realización preferida, el polioliol (P) consiste en aceite de ricino.
- 15 El proceso de la invención puede ser un proceso continuo o un proceso semicontinuo.
- 20 El término estabilizante se puede definir como un compuesto obtenido haciendo reaccionar un macrómero que contiene insaturación reactiva con estireno y acrilonitrilo en un poliéter polioliol (usualmente un polioliol saturado), opcionalmente se puede usar un agente de transferencia de cadena. Los estabilizantes de la invención se usan para preparar polioles poliméricos que contienen pequeñas partículas con D50 de menos de 25 µm, preferiblemente de menos de 10 µm, con máxima preferencia, de menos de 5 µm, mediante el proceso de emulsificación por fusión y deberían ser capaces de estabilizar la dispersión de polioliol polimérico durante un período prolongado (prevención de separación de fases).
- 25 El efecto estabilizante se determina almacenando muestras durante un tiempo prolongado e inspeccionándolas visualmente antes y después del período de almacenamiento de, usualmente, seis meses. Cuando no se formó ninguna precipitación en la base del recipiente de muestras (es decir, ninguna separación de fases), la muestra se considera estable y así, el estabilizante hace su trabajo.
- 30 Los estabilizantes (S) de la invención son inherentemente diferentes de los estabilizantes preformados usados para el proceso de injerto estándar mediante polimerización por radicales libres descrita en los documentos EO1675885, US6013731, 5990185 o EP0786480. Los requerimientos y los desafíos para que el proceso forme y estabilice las dispersiones de polioliol polimérico mediante polimerización por radicales son fundamentalmente diferentes.
- 35 El estabilizante (S) es un compuesto del que se asume que estabiliza dispersiones de copolímeros de estireno-acrilonitrilo en una fase de poliéter y, así, se asume que estabiliza dispersiones de polioliol polimérico. En particular, se asume que el estabilizante (S) estabiliza dispersiones de polioliol polimérico obtenidas por procesos de emulsificación por fusión.
- 40 En una realización preferida, los polioles CSP contenidos en los estabilizantes (S) tienen estructura de peine.
- En esta estructura de peine preferida, la distancia típica entre los macrómeros está comprendida entre 16 unidades de estireno y acrilonitrilo y 500 unidades de estireno y acrilonitrilo, preferiblemente, entre 30 unidades de estireno y acrilonitrilo y 200 unidades de estireno y acrilonitrilo.
- 45 Se asume que estos polioles CSP tienen una estructura formada de polímero de estireno/acrilonitrilo (SAN) que interactúa con el SAN contenido en el producto de polioliol polimérico por estabilizar. Más aún, los macrómeros usados para sintetizar el estabilizante de la invención usualmente tienen grupos funcionales de los que se asume que interactúan con los polioles del producto de polioliol polimérico por estabilizar y pueden reaccionar con el isocianato durante la reacción de PU. Este proceso mejora la integración de partículas de injerto en la red de PU.
- 50 Los estabilizantes (S) tienen usualmente una viscosidad en el intervalo de 1000 a 100000 mPas, preferiblemente de 5000 a 80000 mPas, más preferiblemente, de 8000 a 60000 mPas a 25 °C.
- 55 Los estabilizantes (S) tienen usualmente un índice OH de 1 a 100, preferiblemente de 1 a 50 mg de KOH/g, más preferiblemente, de 10 a 40 mg de KOH/g.
- El índice de hidroxilo se determina de acuerdo con la norma DIN 53240 de 2012 (DIN = "Deutsche Industrienorm", es decir, norma industrial alemana).
- 60 La viscosidad de los polioles se determina, a menos que se indique otra cosa, a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219 de 1994 por medio de un viscosímetro rotativo Rheotec RC20 usando el husillo CC 25 DIN (diámetro del husillo: 12,5 mm; diámetro interno del cilindro de medición: 13,56 mm), sin embargo, a una tasa de cizallamiento de 100/1 s (en vez de 50/1 s).
- 65 En una realización preferida del estabilizante (S), la relación de estireno a acrilonitrilo es mayor que 1:1, preferiblemente, mayor que 1.5:1, con máxima preferencia, mayor que 2:1.

5 La síntesis de los estabilizantes (S) descritos en la presente se lleva a cabo usualmente haciendo reaccionar un macrómero o una mezcla de macrómeros con estireno y acrilonitrilo en un poliol portador (P2), usualmente un poliol saturado, en presencia de un iniciador de radicales y opcionalmente un agente de transferencia de cadena en una polimerización por radicales libres. Esta reacción se lleva a cabo usualmente en un proceso semicontinuo; sin embargo, también es posible un procedimiento por lotes o un proceso continuo. Los monómeros, los macrómeros o la mezcla de macrómeros, el poliol portador, el iniciador o el agente de transferencia de cadena se pueden añadir al reactor antes, durante o después de la reacción, en forma continua o gradual.

10 Se pueden usar distintos iniciadores de radicales, por ejemplo, derivados azoicos, como AIBN, peróxidos tales como peróxidos de terc-amilo, hidroperóxidos y percarbonatos. Los más preferidos son los derivados azoicos, en particular AIBN (azoisobutironitrilo) y/o 2,2'-azobis(2-metilpropanoato) de dimetilo.

15 Los estabilizantes (S) preferiblemente tienen un tamaño de partícula D50 menor que 0,5 μm , más preferiblemente, menor que 0,3 μm (como se determina por difracción láser estática usando un Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.) después de la dilución de la muestra con isopropanol a fin de obtener una concentración óptica apropiada para la medición. Para la dispersión de la muestra, se usó un módulo de dispersión Hydro SM con una velocidad del agitador de 2500 rpm. El cálculo de la distribución del tamaño de partícula se puede llevar a cabo con el Mastersizer 2000 usando la teoría de Fraunhofer.

20 Preferiblemente, la cantidad de estabilizante en el proceso de la invención, respecto de la cantidad total de todos los componentes, está comprendido entre el 5 y el 30% en peso, con particular preferencia, entre el 8 y el 20% en peso.

Síntesis de los macrómeros M

25 Un macrómero se define como una molécula que comprende uno o más enlaces dobles polimerizables capaces de copolimerizar con monómeros vinílicos tales como estireno y acrilonitrilo y que comprende una o más cadenas de poliéter terminadas en hidroxilo. Los macrómeros típicos comprenden poliéter polioles que tienen un grupo insaturado que se producen comúnmente haciendo reaccionar un poliéter poliol estándar con un compuesto orgánico que contiene un grupo insaturado y un grupo carboxilo, anhídrido, isocianato, epoxi u otro grupo funcional capaz de reaccionar con grupos que contienen hidrógeno activo. El grupo de isocianatos útiles comprende isocianato-acrilato de metiletilo (IEM) e isocianato de 1,1-dimetilmetaisopropenilbencilo (TMI).

En una realización preferida de la presente invención, se usa TMI para producir el macrómero (M).

35 Usualmente, los macrómeros se sintetizan en presencia de catalizadores de ácidos de Lewis.

40 Los catalizadores de ácidos de Lewis apropiados comprenden, en general, compuestos a base de estaño, a base de boro, a base de aluminio, a base de galio, a base de tierras raras, a base de zinc o a base de titanio. Los compuestos a base de estaño representativos incluyen: diacetato de dibutilestaño, dibromuro de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, diacetato de dimetilestaño, dibromuro de dimetilestaño, dicloruro de difenilestaño, óxido de difenilestaño, tricloruro de metilestaño, tricloruro de fenilestaño, acetato de estaño (IV), cloruro de estaño (IV), yoduro de estaño (IV), óxido de estaño (II), acetato de estaño (II), bromuro de estaño (II), cloruro de estaño (II), yoduro de estaño (II) y 2-etilhexanoato de estaño (II) (octoato estañoso). Los compuestos a base de boro representativos incluyen: tribromuro de boro, tricloruro de boro, trifluoruro de boro y tris(pentafluorofenil)borano. Los compuestos a base de aluminio representativos incluyen: cloruro de aluminio y bromuro de aluminio. Los compuestos a base de galio representativos incluyen: cloruro de galio, bromuro de galio y actilacetato de galio (III).

50 Los catalizadores de tierras raras representativos son, en general, sales de escandio, de itrio, de lantano, de praseodimio, de neodimio, de erbio, de tulio, de iterbio, de neodimio o de lutecio. Los ejemplos incluyen: triflato de iterbio, actilacetato de iterbio (III), trifluorosulfonato de erbio (III) (triflato de erbio), actilacetato de erbio (III), triflato de holmio, triflato de terbio, triflato de europio, trifluoroacetato de europio (III), triflato de samario, triflato de neodimio, actilacetato de neodimio (III), triflato de praseodimio, triflato de lantano y triflato de disprosio. Los compuestos a base de zinc representativos incluyen cloruro de zinc y bromuro de zinc. Los compuestos de titanio representativos incluyen bromuro de titanio (IV) y cloruro de titanio (IV).

60 En la técnica, se conoce una cantidad de métodos para inducir la insaturación reactiva en un poliol. La síntesis de macrómeros de utilidad se describe en el documento WO 2005/003200. El macrómero A es un producto obtenido por reacción de un poliéter poliol trifuncional con isocianato de 1,1-dimetilmeta-isopropenilbencilo (TMI). El macrómero B es un producto obtenido por reacción de un poliéter poliol hexafuncional con isocianato de 1,1-dimetilmeta-isopropenilbencilo (TMI).

En una realización preferida de la presente invención, el macrómero (M) tiene una funcionalidad de 2 a 8.

65 Preferiblemente, el macrómero (M) se basa en glicerina y/o sorbitol, y/o tiene un peso molecular de más de 4000 g/mol.

Usualmente, de acuerdo con la presente invención, la cantidad del macrómero en relación con el estabilizante total es del 30 al 70% en peso, preferiblemente del 35 al 54% en peso.

5 En una realización preferida del proceso de la invención, la cantidad de la suma de los monómeros estireno y acrilonitrilo, respecto del estabilizante total, es del 5 al 30% en peso, preferiblemente del 7 al 25% en peso.

Procedimiento general para sintetizar un estabilizante

10 Un reactor de vidrio se cargó con un poliol adicional (P2, llamado "poliol portador"), opcionalmente ya al comienzo, un macrómero o una mezcla de macrómeros, opcionalmente acrilonitrilo, opcionalmente estireno, opcionalmente un agente de transferencia de cadena y se calentó hasta 125 °C. Una mezcla de poliol portador, iniciador, estireno, acrilonitrilo y macrómero o una mezcla de macrómeros se añadieron durante 100 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante otros 20 minutos a 125 °C. La mezcla se evacuó posteriormente a presión reducida durante 120 minutos a 125 °C para remover los monómeros residuales. Los estabilizantes obtenidos se caracterizaron y se usaron sin ulterior purificación.

15 La composición de estabilizantes representativos obtenidos por medio de este procedimiento se muestra en la tabla x. Todas las cantidades se brindan en % en peso. Todos los experimentos se llevaron a cabo usando el 0,5% en peso de iniciador azoico (2,2'-azobis(2-metilpropionato de dimetilo) y 0,4% de un agente de transferencia con contenido de tiol. Los porcentajes en peso dados en esta sección se refieren al producto final (es decir, el estabilizante).

| Estabilizante N° | Estireno en % en peso | Acrilonitrilo en % en peso. | Macrómero A en % en peso | Macrómero B en % en peso | Poliol portador, en % en peso | Índice OH en mg de KOH/g | Viscosidad en mPas |
|------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------|
| 1 | 7,8 | 4,2 | 50 | 0 | 37 | 25,3 | 14990 |
| 2 | 5,5 | 4 | 0 | 41 | 48,5 | 25,1 | 9913 |

20 El poliol adicional ("poliol portador") P2 contenido en el estabilizante S se puede seleccionar de poliéter polioles (PEOL), preferiblemente del grupo que consiste en PEOL con un peso molecular de 1000 a 6000 g/mol, más preferiblemente, seleccionado del grupo que consiste en PEOL con un peso molecular de 2000 a 5000 g/mol.

Como el poliol P2 adicional ("poliol portador"), se puede usar, por ejemplo, el producto de BASF Lupranol® 2095.

30 Lupranol® 2095 es un poliéter poliol trifuncional con grupos terminales hidroxilo primarios y un índice OH de 35 mg de KOH/g (según se mide de acuerdo con la norma DIN 53240) y una viscosidad de 850 mPas a 25 °C (según se mide de acuerdo con la norma DIN EN 12092). Lupranol® 2095 se usa principalmente para la producción de espumas poliuretánicas blandas altamente elásticas formadas. Por otra parte, Lupranol® 2095 se usa para la producción de partes semirrígidas formadas. Otros campos de uso son espumas integrales flexibles y partes RIM para el sector automotor.

En los siguientes ejemplos, se ilustran algunos aspectos de la presente invención.

40 Las siguientes dispersiones se obtuvieron usando tipos de copolímeros de estireno-acrilonitrilo asequibles en comercios con diferentes composiciones de estireno y acrilonitrilo. Por ejemplo, se pueden usar tipos de Starex® de Samsung, tipos de Luran® de Styrolution, tipos de Tyril® de Dow Chemical, tipos de Lustran® de Ineos. La composición relativa está típicamente entre el 65 y el 85% en peso de estireno y entre el 15 y el 35% de acrilonitrilo.

45 Ejemplo comparativo 1: polimerización por radicales usando aceite de ricino como poliol portador

50 714,9 g de aceite de ricino, 4,5 g macrómero B (polieterol 6-funcional con un índice de hidroxilo de 18,4 mg de KOH/g, reaccionado con meta TMI (1-2-isocianatopropan-2-il)-3-(prop-1-en-2-il)benceno)) se cargaron en un reactor agitado y se purgaron con nitrógeno. La mezcla se calentó hasta 125 °C. Una mezcla de 333,3 g de acrilonitrilo, 10,5 g de 1-dodecanotiol, 666,7 g de estireno, así como 4,7 g de Vazo 64 disuelto en 714,9 g de aceite de ricino se añadieron a la mezcla de reacción en 2 corrientes separadas durante 150 min. Al final de esta reacción, la mezcla se dejó reaccionar durante otros 15 min. El producto resultante se destiló al vacío y finalmente se enfrió hasta temperatura ambiente.

55 Viscosidad: 4500 mPas medida a temperatura ambiente con una taza de cizallamiento de 100 1/s

Índice OH: 96,8 mg de KOH/g

La muestra no tenía fase estable y contenía partículas que se precipitaban durante la noche.

Ejemplo 1: uso de estabilizante 2 con aceite de ricino

5 Un recipiente de base redonda equipado con un agitador y una entrada de nitrógeno se cargó con 280 g de Luran®
VLR y 70 g del estabilizante 1 y se calentó hasta 240 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó
durante 20 minutos a esta temperatura. 350 g de aceite de ricino se calentaron hasta 240 °C y se añadieron con
10 vigorosa agitación. La mezcla se agitó durante otros 60 minutos después de la adición y luego se enfrió hasta
temperatura ambiente. El tamaño de partícula se determinó por dispersión de la luz como se describió con
anterioridad. El tamaño de partícula se usa como un indicador para la eficacia del sistema estabilizante.

Viscosidad: 5680 mPas

15 Índice OH: 84,55 mg de KOH/g

Tamaño de partícula D10: 0,95 µm

Tamaño de partícula D50: 2,54 µm

20 Tamaño de partícula D90: 5,21 µm

Ejemplo 2: Uso de estabilizante 1 con aceite de ricino

25 Un recipiente de base redonda equipado con un agitador y una entrada de nitrógeno se cargó con 280 g de Luran®
VLR y 70 g del estabilizante 2 y se calentó hasta 240 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó
durante 20 minutos a esta temperatura. 350 g de aceite de ricino se calentaron hasta 240 °C y se añadieron con
vigorosa agitación. La mezcla se agitó durante otros 60 minutos después de la adición y luego se enfrió hasta
30 temperatura ambiente. El tamaño de partícula se determinó por dispersión de la luz como se describió con
anterioridad. El tamaño de partícula se usa como un indicador para la eficacia del sistema estabilizante.

Viscosidad: 5340 mPas

Índice OH: 84,7 mg de KOH/g

35 Tamaño de partícula D10: 0,91 µm

Tamaño de partícula D50: 1,91 µm

40 Tamaño de partícula D90: 3,82 µm

Ejemplo comparativo 2: polimerización por radicales usando PolyBD R20 como poliol portador

45 714,9 g de PolyBD R20, 4,5 g de macrómero B (polieterol 6-funcional con un índice de hidroxilo de 18,4 mg de
KOH/g, reaccionado con meta TMI (1-2-isocianatopropan-2-il)-3-(prop-1-en-2-il)benceno)) se cargaron en un reactor
agitado y se purgaron con nitrógeno. La mezcla se calentó hasta 125 °C. Una mezcla de 333,3 g de acrilonitrilo, 10,5
g de 1-dodecanotiol, 666,7 g de estireno, así como 4,7 g de Vazo 64 disuelto en 714,9 g de PolyBD R20 se
añadieron a la mezcla de reacción en 2 corrientes separadas durante 150 min. La agitación no se pudo continuar
debido a un significativo aumento de la viscosidad. Al final de esta reacción, la mezcla se dejó reaccionar durante
50 otros 15 min. El producto resultante se destiló al vacío y finalmente se enfrió a temperatura ambiente. En vez de una
dispersión, se formó un material sólido de tipo caucho.

Ejemplo 3: uso de estabilizante 1 con PolyBD R20 como poliol portador

55 Un recipiente de base redonda equipado con un agitador y una entrada de nitrógeno se cargó con 200 g de Luran®
VLR y 50 g del estabilizante 1 y se calentó hasta 240 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó
durante 20 minutos a esta temperatura. 300 g de PolyBD R20 se calentaron hasta 240 °C y se añadieron con
vigorosa agitación. La mezcla se agitó durante otros 60 minutos después de la adición y luego se enfrió hasta
temperatura ambiente. El tamaño de partícula se determinó por dispersión de la luz como se describió con
60 anterioridad. El tamaño de partícula se usa como un indicador para la eficacia del sistema estabilizante.

Viscosidad: 17300 mPas

Índice OH: 48,64 mg de KOH/g

65 Tamaño de partícula D10: 1,11 µm

Tamaño de partícula D50: 2,61 μm

Tamaño de partícula D90: 34,91 μm

5 **Ejemplo 4: uso de estabilizante 2 con PolyBD R20 como poliol portador**

10 Un recipiente de base redonda equipado con un agitador y una entrada de nitrógeno se cargó con 200 g de Luran® VLR y 50 g del estabilizante 1 y se calentó hasta 240 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó durante 20 minutos a esta temperatura. 300 g de PolyBD R20 se calentaron hasta 240 °C y se añadieron con vigorosa agitación. La mezcla se agitó durante otros 60 minutos después de la adición y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. El tamaño de partícula se determinó por dispersión de la luz como se describió con anterioridad. El tamaño de partícula se usa como un indicador para la eficacia del sistema estabilizante.

15 Viscosidad: 17800 mPas

Índice OH: 48,42 mg de KOH/g

Tamaño de partícula D10: 1,12 μm

20 Tamaño de partícula D50: 5,07 μm

Tamaño de partícula D90: 40,10 μm

25 Los datos experimentales muestran que el proceso de la invención lleva, en promedio, a partículas más pequeñas en comparación con el proceso estándar de polimerización por radicales. Además, se puede ver que las dispersiones de poliol polimérico producidas por el procedimiento de la invención son, en promedio, más homogéneas que los productos obtenidos por el proceso estándar.

30 Los productos de poliol polimérico obtenible por medio del proceso de la invención usualmente tienen índices OH de menos de 300 mg de KOH/g, preferiblemente, de menos de 200 mg de KOH/g.

Los polioles poliméricos producidos por el proceso de la invención se pueden usar para fabricar poliuretanos. Además, se pueden producir elastómeros (por ejemplo, elastómeros colados).

35 Los elastómeros colados resultantes son apropiados para aplicaciones industriales que requieren propiedades físicas y mecánicas duraderas en los elastómeros finales. Rollos industriales tales como rollos de molinos de papel, ruedas industriales, por ejemplo.

40 Las posibles aplicaciones incluyen revestimientos de rodillos, encapsulación eléctrica, rascatubos, cuchillas, ruedas, rodillos, mamparas. Por otra parte, los elastómeros colados se pueden usar para la producción de partes formadas como adhesivos o sellos.

45 Segmentos tubulares revestidos con poliuretano en el sentido de la presente invención no sólo incluyen los revestimientos tubulares clásicamente recubiertos, sino también áreas soldadas de tubos revestidos con poliuretano (llamadas "juntas de campo") y objetos recubiertos con poliuretano conectados con tubos, por ejemplo, muflas, conexiones de taladro, árboles de Navidad ("Eruptionskreuze"), tubos colectores, bombas y boyas.

50 En una realización preferida de la presente invención, el segmento tubular de la invención recubierto con poliuretano es un tubo de una tubería en alta mar con poliuretano, por ejemplo, para la extracción de petróleo crudo.

55 Los ejemplos de realizaciones de la presente invención también incluyen aplicaciones de revestimiento y sellado de elastómero específicas, tales como ruedas y neumáticos, revestimientos de tambores, elementos de resorte y absorbedores, tamicos, elementos sellantes, por ejemplo, juntas de empaquetadura, cuchillas limpiadoras y aisladores e interruptores en revestimientos anticorrosivos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para preparar un poliol polimérico, que comprende mezclar al menos un copolímero de estireno-acrilonitrilo termoplástico fundido (TP) con al menos un poliol (P) en presencia de al menos un estabilizante (S), en donde
- dicho estabilizante (S) comprende:
- 10 - del 10 al 70% en peso, en base a la suma de todos los componentes, de al menos un poliol P2,
- al menos un poliol CSP que comprende el producto de reacción de al menos un macrómero M, estireno y acrilonitrilo en poliol P2, en donde el contenido de macrómero M del estabilizante (S) está comprendido entre el 30-70% en peso, en base a la suma de todos los componentes y el macrómero M se define como una molécula que comprende uno o más enlaces dobles polimerizables capaces de copolimerizar con monómeros vinílicos y que
- 15 comprende una o más cadenas de poliéter terminadas en hidroxilo;
- y el poliol (P) comprende al menos un enlace de carbono-carbono insaturado por molécula.
- 20 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el producto de reacción de al menos un macrómero M, estireno y acrilonitrilo en poliol P2 se obtiene en presencia de un iniciador.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el producto de reacción de al menos un macrómero M, estireno y acrilonitrilo en poliol P2 se obtiene en presencia de un agente de transferencia de cadena.
- 25 4. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el poliol (P) en promedio tiene al menos dos enlaces dobles por molécula.
5. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el poliol (P) en promedio tiene al menos 3,5 enlaces dobles por molécula.
- 30 6. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el poliol (P) consiste en un polibutadieno poliol.
7. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el poliol (P) consiste en un polibutadieno poliol y en donde el poliol (P) en promedio tiene al menos 5 enlaces dobles por molécula.
- 35 8. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el estabilizante S consiste en uno o dos polioles P2 y uno o dos polioles CSP que comprenden el producto de reacción de al menos un macrómero M, estireno y acrilonitrilo en P2.
- 40 9. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el estabilizante S se obtiene en presencia de un iniciador seleccionado del grupo que consiste en iniciadores azoicos e iniciadores de peróxido.
- 45 10. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en donde el estabilizante S se obtiene en presencia de un agente de transferencia de cadena seleccionado del grupo que consiste en dodecanotiol, iso-propanol y 2-butanol.
- 50 11. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el estabilizante S consiste en uno o dos polioles P2 y uno o dos polioles CSP que consisten en el producto de reacción de un macrómero M, estireno y acrilonitrilo en P2.
- 55 12. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el macrómero M tiene un peso molecular medio Mw de 1000 a 50000 g/mol.
13. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el macrómero M tiene un peso molecular medio Mw de 2000 a 30000 g/mol.
- 60 14. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el macrómero M tiene un peso molecular medio Mw de 3000 a 20000 g/mol.
15. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el contenido general de estireno del estabilizante (S) está comprendido entre el 0,5-20% en peso.
- 65 16. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el contenido general de estireno del estabilizante (S) está comprendido entre el 4 y el 15% en peso.

ES 2 742 165 T3

17. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el contenido general de acrilonitrilo del estabilizante (S) está comprendido entre el 0,5-15% en peso.
- 5 18. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el contenido general de acrilonitrilo del estabilizante (S) está comprendido entre el 2 y el 7% en peso.
19. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde el contenido general de poliol P2 del estabilizante (S) está comprendido entre el 20 y el 70% en peso.
- 10 20. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con la reivindicación 19, en donde el contenido general de poliol P2 del estabilizante (S) está comprendido entre el 32 y el 55% en peso.
- 15 21. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en donde el estabilizante (S) se produce mediante polimerización por radicales libres de estireno, acrilonitrilo y al menos un macrómero M en presencia de al menos un poliol P2.
- 20 22. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con la reivindicación 21, en donde al menos un agente de transferencia con contenido de tiol se usa en la producción de estabilizante (S) seleccionado del grupo que consiste en tioles y alcoholes de bajo peso molecular con un MW inferior a 200 g/mol y en donde menos del 5% en peso de los agentes de transferencia de cadena se usan en suma, respecto del peso de toda la mezcla de reacción.
- 25 23. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con la reivindicación 22, en donde al menos uno, preferiblemente todos los agentes de transferencia con contenido de tiol se seleccionan del grupo que consiste en dodecanotiol, isopropanol y 2-butanol.
- 30 24. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, en donde la temperatura de reacción durante la producción del estabilizante (S) está comprendida entre 80 y 150 °C, preferiblemente, entre 90 y 130 °C, y/o la reacción toma entre 10 min y 300 min, preferiblemente entre 50 min y 200 min.
- 35 25. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, en donde al menos se usa un iniciador en la producción del estabilizante (S) y en donde menos del 1 % en peso de los iniciadores se usan en suma en la producción del estabilizante (S), respecto del peso toda la mezcla de reacción.
- 40 26. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, en donde el poliol P2 contenido en el estabilizante S se selecciona de poliéter polioles con un peso molecular Mw de entre 1000 y 6000 g/mol.
- 45 27. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, en donde el poliol P2 contenido en el estabilizante S se selecciona de poliéter polioles con un peso molecular de entre 2000 y 5000 g/mol.
- 50 28. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, en donde, en una primera etapa (1), TP, P y S se alimentan en una extrusora (E) para formar una dispersión inicial y la dispersión inicial obtenida de la extrusora se alimenta luego, en una segunda etapa (2), en al menos un dispositivo de rotor-estator (RS) que comprende al menos una combinación de rotor-estator y posteriormente (3) la dispersión se enfría a menos de la T_g del copolímero de estireno-acrilonitrilo termoplástico (TP) para obtener el poliol polimérico final.
- 55 29. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, en donde la extrusora (E) se divide en al menos dos zonas de proceso separadas y un cabezal de extrusora.
- 60 30. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, en donde se alimenta TP en la primera zona de proceso Z1 de la extrusora E, S se alimenta en la segunda zona de proceso Z2 o una posterior zona de proceso y P se alimenta en una de las zonas de proceso después de la zona de proceso de adición de S, en donde los términos "primero" y "segundo" se refieren a la dirección de flujo de la mezcla de reacción en la extrusora E.
- 65 31. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, en donde hay al menos una zona de proceso de la extrusora E sin adición de componentes entre la adición del estabilizante S y la adición del poliol P.
32. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, en donde P se alimenta en al menos dos zonas de proceso diferentes de la extrusora E.
33. Proceso para preparar un poliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, en donde la

ES 2 742 165 T3

extrusora (E) se opera a una temperatura de barril en el intervalo de entre 160 y 250 °C, en al menos una de las zonas de proceso.

5 34. Proceso para preparar un polioliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33, en donde la extrusora (E) tiene una velocidad de rotación en el intervalo de 400 a 1200 rpm.

10 35. Proceso para preparar un polioliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 35, en donde al menos uno, preferiblemente todos los dispositivos de rotor-estator (RS) de al menos un nivel se operan a una temperatura establecida en el intervalo de entre 160 y 250 °C.

15 36. Proceso para preparar un polioliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 36, en donde al menos uno, preferiblemente todos los dispositivos de rotor-estator (RS) tienen una velocidad circunferencial en el intervalo de 10 a 60 s⁻¹.

20 37. Proceso para preparar un polioliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 37 en donde al menos uno, preferiblemente todos los dispositivos de rotor-estator comprenden al menos dos, preferiblemente al menos tres combinaciones de rotor-estator.

25 38. Proceso para preparar un polioliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 38, en donde el polioliol (P) se añade a la extrusora (E) a una temperatura de más de 100 °C.

30 39. Proceso para preparar un polioliol polimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 39, en donde el estabilizante (S) se añade a la extrusora (E) a una temperatura de más de 100 °C.

40. Polioles poliméricos, que se pueden obtener por medio del proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 39.

41. Uso de un polioliol polimérico, que se puede obtener por medio del proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 40, para la producción de poliuretanos por reacción con al menos un di- o poliisocianato y opcionalmente al menos un agente de soplado.

42. Uso de un polioliol polimérico, de acuerdo con la reivindicación 40, en donde el poliuretano sirve como un revestimiento.