



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 304 576**

51 Int. Cl.:

C08F 6/00 (2006.01)

C08F 283/02 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04027812 .9**

86 Fecha de presentación : **24.11.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1541594**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2005**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dispersiones de polímero en poliesterpolioles.**

30 Prioridad: **06.12.2003 DE 103 57 160**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2008

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Nefzger, Hartmut;**
Pischedda, Eva y
Michels, Erhard

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de dispersiones de polímero en poliesterpolioles.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la disminución del contenido de monómero residual de dispersiones de polímero en poliesterpolioles.

10 Las dispersiones de polímero en poliesterpolioles están constituidas por un polímero o copolímero de alto peso molecular, un poliesterpoliol sólido o preferiblemente líquido a temperatura ambiente y otro poliesterpoliol modificado necesario para la estabilización de fases. El contenido del último puede ser de 0 a 100% en peso de la cantidad total de poliol. Tales dispersiones de polímero contienen cantidades residuales, condicionadas por la preparación, de monómero residual polimerizable por radicales sin reaccionar. Su cantidad puede ser tan alta que se pueden presentar molestias por el olor. En casos extremos incluso pueden presentarse concentraciones peligrosas para la salud. Por tanto es necesario mantener los contenidos de monómero residual tan bajos como sea posible.

15 Para eliminar monómeros residuales de los polímeros fundidos o de partículas sólidas de polímero se puede emplear vapor de agua caliente. Así, la solicitud EP-A 655 465 de cuenta de un procedimiento para eliminar componentes volátiles residuales de poliacrilatos en estado fundido, en el que la eliminación por volatilización de los componentes volátiles se hace en vacío, se incorpora un medio de arrastre (por ejemplo vapor de agua a de 0,2 a 2 MPa) a temperaturas de más de 100°C en los material fundidos y simultáneamente se bombean los materiales fundidos. El documento U-A 4 197 400 da a conocer un procedimiento para la eliminación de monómero residual de partículas de polímero de acrilonitrilo, en el que las partículas se calientan a una temperatura entre la temperatura vítrea y la de fusión del polímero y los monómeros que emergen se eliminan por el gas caliente o vapor de agua. Sin embargo, para sistemas lábiles a la hidrólisis, el empleo de vapor de agua caliente es inadecuado.

20 La solicitud EP-A 259 537 da cuenta de la adición, después de una reacción de más de 85% de los monómeros polimerizables por radicales, de más iniciador por radicales, lo que mejora claramente la reacción de los monómeros y, consecuentemente, disminuye el contenido de monómero residual. Sin embargo, el inconveniente es, además del de los costes de material primas asociados al iniciador de radicales adicional, el aumento no despreciable del tiempo de fabricación de un proceso de esta clase.

25 La solicitud EP-A 250 351 describe un procedimiento en el que se polimeriza por lo menos un monómero etilénicamente insaturado en un poliesterpoliol de masa molar de 1000 a 5000 g/mol. El poliesterpoliol contiene, además de los habituales constituyentes poli(ácido carboxílico) y polialcohol, componentes olefínicos, en especial el constituyente anhídrido del ácido maleico. La eliminación de monómeros polimerizables por radicales sin reaccionar se realiza en vacío. La eficacia de un proceso de esta clase es limitada a la vista de la relativamente alta viscosidad de las dispersiones basadas en poliesterpolioles. Un contenido bajo de monómero polimerizable por radicales sin reaccionar debe conseguirse con tiempos de producción relativamente largos.

30 Consecuentemente, es cometido de la presente invención poner a disposición un procedimiento mejorado para reducir el contenido de monómero residual en dispersiones de polímero basadas en poliesterpoliol. Se encontró que se pueden preparar dispersiones de polímero con concentraciones de monómero polimerizable por radicales sin reaccionar menores que 20 ppm, añadiendo a la dispersión ya preparada agua como medio de arrastre y eliminando ésta seguidamente en vacío. Es particularmente sorprendente que por el tratamiento con agua en estas condiciones, no se descomponen los poliesterpolioles inherentemente lábiles a la hidrólisis.

35 Es objeto de la invención un procedimiento para reducir el contenido de monómero residual de dispersiones de polímero en poliesterpolioles, en el que a la dispersión de polímero se añade agua como medio de arrastre y ésta se elimina seguidamente a presión reducida.

40 Para la eliminación del monómero polimerizable por radicales sin reaccionar, finalizada la polimerización a temperatura elevada, preferiblemente de 100°C a 160°C. y a presión reducida, preferiblemente de 20 a 200 hPa, se añade agua continuamente o en porciones. El agua puede estar presente en estado líquido o en forma de gas (por ejemplo, vapor de agua portador) y de manera especialmente preferible se introduce en la dispersión de polímero líquida con agitación a través de un tubo sumergido. En una forma de realización preferente, se añade agua continuamente o en porciones durante como mínimo 1 hora y se destila continuamente. La cantidad añadida de agua es, preferiblemente, de 2 a 10% en peso en relación a la dispersión de polímero. Terminada la adición, se disminuye la presión a menos de 20 hPa durante como mínimo 60 minutos, manteniendo la temperatura a 100°C como mínimo.

45 Por el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden obtener dispersiones de polímero que tienen una concentración de monómero polimerizable por radicales sin reaccionar de menos de 20 ppm. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, no aumenta el índice de ácido de la dispersión de polímero, que se puede usar como medida de la hidrólisis de los poliesterpolioles de base; normalmente, las dispersiones de polímero presentan también después del tratamiento un índice de ácido menor que 1 mg de KOH/g de dispersión de polímero. Además, por el procedimiento de la invención no se altera la filtrabilidad o la finura de partícula de la polidispersión.

Ejemplos

(A) Poliesterpolioles de base

5 (B) Poliesterpolioles modificados

(C) Preparación de dispersiones de acuerdo con la invención

10 (D) Ejemplos comparativos.

*A). Preparación de poliesterpolioles de base**A.1 Poliesterpoliol de base de alto de peso molecular*

15 2779 g (26,22 mol) de dietilenglicol, 813 g (13,12 mol) de etilenglicol y 5452 g (37,12 mol) de ácido adípico se calentaron lentamente a 200°C con separación de agua. Al terminar la formación de agua se enfrió a 120°C y se catalizó con 180 mg de dicloruro de estaño. La mezcla de reacción se calentó lentamente a 200°C en el transcurso de 4 horas bajo vacío de trompa de agua, separándose más agua. Se dejó durante otras 24 horas en estas condiciones de
20 reacción y se determinó luego el índice de hidroxilo, 27,8 mg de KOH/g, y el índice de ácido, 0,8 mg de KOH/g.

A.2 Poliesterpoliol de base de bajo peso molecular

25 3177 g (29,97 mol) de dietilenglicol, 932 g (15,03 mol) de etilenglicol y 5256 g (36 mol) de ácido adípico se calentaron lentamente a 200°C con separación de agua. Al terminar la formación de agua se enfrió a 120°C y se catalizó con 180 mg de dicloruro de estaño. La mezcla de reacción se calentó lentamente a 200°C en el transcurso de 4 horas bajo vacío de trompa de agua, separándose más agua. Se dejó durante otras 24 horas en estas condiciones de
30 reacción y se determinó luego el índice de hidroxilo, 120,1 g KOH/g, y el índice de ácido, 0,3 mg de KOH/g.

*(B). Preparación de poliesterpolioles modificados**B1 Aditivo que contiene ácido mercaptoacético*

35 580 g (0,2 mol) de poliadipato con los componentes constitutivos dietilenglicol y TMP con una masa molar numérica media de 2900 g/mol y una funcionalidad de aprox. 3 (Desmophen® 2300, Bayer AG), 18,4 g (0,2 mol) de ácido mercaptoacético y 0,6 g de ácido p-toluenosulfónico se disolvieron en 100 ml de tolueno. Se separaron azeotrópicamente a 140-145°C 3,6 g (0,2 mol) de agua en el condensador de agua. Seguidamente se separó por destilación el tolueno. El índice de OH resultó ser de 47,7 mg de KOH/g, el índice de ácido de 14,8 mg de KOH/g y la viscosidad
40 de 20850 mPa (a 25°C) o de 4020 mPa (a 50°C).

*(C). Preparación de dispersiones de acuerdo con la invención**45 C.1 Preparación de una dispersión de polímero con un contenido reducido de polímero*

476 g del poliadipato A.1 se agitaron con 3 g del polieterpoliol modificado B.1, 100 g de tolueno y 1 g de azo-bis(2-metilbutironitrilo). Se hizo pasar por la solución una corriente débil de nitrógeno durante 20 minutos, se añadieron
50 80 g de estireno y se calentó mientras que se agitaba en el transcurso de 20 minutos a 80°C. Después de 20 minutos a 80°C se elevó la temperatura a 120°C en otros 30 minutos.

Se añadió en el transcurso de 2 horas una solución previamente preparada de 600 g del poliadipato A.1, 21 g del poliesterpoliol modificado B.1, 100 g de tolueno, 6,4 g de azo-bis(2-metilbutironitrilo) y 800 g de estireno, primeramente a una velocidad de rotación de 300 rpm, que después de 20 minutos se aumentó a 350 rpm y, después de otros
55 40 minutos a 400 rpm. Al término de esta dosificación, se dejó que la mezcla siguiera reaccionando durante 5 minutos.

Se añadió una segunda solución previamente preparada de 38 g de poliadipato A.1, 4 g del polietilenglicol B.1, 100 g de tolueno y 0,6 g de azo-bis(2-metilbutironitrilo) en 30 minutos. Finalizada la adición, se dejó que la reacción prosiguiera durante 3 horas a 120°C. A continuación, a 120°C y después de haber bajado la presión a menos de 1 hPa
60 desde la presión normal, se eliminaron en su mayor parte el tolueno y el estireno sin reaccionar. La masa de reacción se agitó durante 3 horas a 120°C y a una presión inferior a 1 hPa. Se introdujeron en el transcurso de 2 horas 150 ml de agua a través de un tubo sumergido, siendo la presión de 120 hPa y la temperatura de 120°C. Después se desecó a 120°C durante 2 horas a una presión inferior a 15 hPa. Se determinó el índice de OH, que era de 16,7 mg de KOH/g. El contenido de poliestireno de la dispersión era de aprox. 40% en este momento.

65 Esta tanda se mezcló agitando con 1119 del poliadipato A. 2 en 30 minutos. La mezcla todavía caliente se filtró a través de un tamiz de 100 µm en 5 minutos sin que quedaran residuos, sin aplicar presión y con ayuda de una placa filtrante que se puede calentar.

ES 2 304 576 T3

Se determinó que el índice de OH de la dispersión obtenida era de 57,1 mg de KOH/g, el índice de ácido 0,2 mg de KOH/g, la viscosidad a 25°C o 50°C de 30520 o 6040 mPas, respectivamente. El grado de carga de la dispersión era de 23,7%, el contenido de estireno libre de 12 ppm.

5

D. Ejemplos comparativos

D1. Tolueno como medio para reducir el contenido de monómero

10 Se agitaron 476 g del poliadipato A.1 con 3 g del poliesterpoliol B.1, 100 g de tolueno y 1 g de azo-bis(2-metilbutironitrilo). Se hizo pasar a través de la solución durante 20 minutos una corriente débil de nitrógeno, se añadieron 80 g de estireno y se calentó a 80°C en el transcurso de 30 minutos mientras que se agitaba. Después de 20 minutos a 80°C, se subió la temperatura a 120°C en otros 30 minutos.

15 Se dosificó en el transcurso de 2 horas una solución previamente preparada de 600 g del poliadipato A.1, 21 g del poliesterpoliol modificado B.1, 200 g de tolueno, 6,4 g de azo-bis(2-metilbutironitrilo) y 800 g de estireno, primeramente a una velocidad de rotación de 300 rpm, que después de 20 minutos se aumentó a 350 rpm y, después de otros 40 minutos a 400 rpm. Al término de esta dosificación, se dejó que la mezcla siguiera reaccionando durante 5 minutos.

20

Se añadió una segunda solución previamente preparada de 38 g de poliadipato A.1, 4 g del polietilenglicol B.1, 100 g de tolueno y 0,6 g de azo-bis(2-metilbutironitrilo) en 30 minutos. Finalizada la adición, se dejó que la reacción prosiguiera durante 3 horas a 120°C. A continuación, a 120°C y después de haber bajado la presión inicial normal a menos de 1 hPa, se eliminaron en su mayor parte el tolueno y el estireno sin reaccionar. La masa de reacción se agitó 25 durante 3 horas a 120°C y a una presión inferior a 1 hPa. Se introdujeron en el transcurso de 2 horas 150 ml de tolueno a través de un tubo sumergido, siendo la presión de 120 hPa y la temperatura de 120°C. Después se eliminaron los restos de tolueno a 120°C durante 2 horas a una presión inferior a 15 hPa. Se determinó el índice de OH, que era de 17,0 mg de KOH/g. El contenido de poliestireno de la dispersión era de aprox. 40% en este momento.

30 Esta tanda se mezcló agitando con 1167 del poliadipato A. 2 en 30 minutos. La mezcla todavía caliente se filtró a través de un tamiz de 100 µm en 5 minutos sin que quedara residuo, sin aplicar presión y con ayuda de una placa filtrante que se puede calentar.

35 Según se determinó, el índice de OH de la dispersión obtenida era de 57,8 mg de KOH/g, el índice de ácido 0,3 mg de KOH/g, la viscosidad a 25°C o 50°C de 27530 o 5860 mPas, respectivamente. El grado de carga de la dispersión era de 23,1%, el contenido de estireno libre de 110 ppm.

D.2 Nitrógeno como medio para reducir el contenido de monómero residual

40 Se agitaron 476 g del poliadipato A.1 con 3 g del poliesterpoliol modificado B.1, 100 g de tolueno y 1 g de azo-bis(2-metilbutironitrilo). Se hizo pasar a través de la solución durante 20 minutos una corriente débil de nitrógeno, se añadieron 80 g de estireno y se calentó a 80°C mientras que se agitaba en el transcurso de 30 minutos. Después de 20 minutos a 80°C, se subió la temperatura a 120°C en otros 30 minutos.

45 Se dosificó en el transcurso de 2 horas una solución previamente preparada de 600 g del poliadipato A.1, 21 g del poliesterpoliol modificado B.1, 200 g de tolueno, 6,4 g de azo-bis(2-metilbutironitrilo) y 800 g de estireno, primeramente a una velocidad de rotación de 300 rpm, que después de 20 minutos se aumentó a 350 rpm y, después de otros 40 minutos a 400 rpm. Al término de esta dosificación, se dejó que la mezcla siguiera reaccionando durante 5 minutos.

50

Se añadió una segunda solución previamente preparada de 38 g de poliadipato A.1, 4 g del polietilenglicol B.1, 100 g de tolueno y 0,6 g de azo-bis(2-metilbutironitrilo) en 30 minutos. Finalizada la adición, se dejó que la reacción prosiguiera durante 3 horas a 120°C. A continuación, a 120°C y después de haber bajado la presión inicial normal a menos de 1 hPa, se eliminaron en su mayor parte el tolueno y el estireno sin reaccionar. La masa de reacción se agitó 55 durante 3 horas a 120°C y a una presión inferior a 1 hPa. Se introdujo en el transcurso de 2 horas una corriente fuerte de nitrógeno a través de un tubo sumergido, siendo la presión de 200 hPa y manteniendo la temperatura de 120°C. Según se determinó, el contenido de poliestireno de la dispersión era de aprox. 40% en este momento.

60 Esta tanda se mezcló agitando con 1119 del poliadipato A. 2 en 30 minutos. La mezcla todavía caliente se filtró a través de un tamiz de 100 µm en 5 minutos sin que quedara residuo, sin aplicar presión y con ayuda de una placa filtrante que se puede calentar.

65 Según se determinó, el índice de OH de la dispersión obtenida era de 57,1 mg de KOH/g, el índice de ácido 0,3 mg de KOH/g, la viscosidad a 25°C o 50°C de 30070 o 6310 mPas, respectivamente. El grado de carga de la dispersión era de 24,2%, el contenido de estireno libre de 70 ppm.

ES 2 304 576 T3

D.3. Tratamiento con agua de un poliesterpoliol sin carga

Se dispusieron 1500 g de poliadipato con un índice de OH de 55,8 mg/g y un índice de ácido de 0,6 mg de KOH/g (Desmophen[®] 2001, de Bayer AG) a 130°C bajo agitación en un matraz de vidrio equipado con embudo de goteo y puente de destilación. Se añadieron en el transcurso de 2 horas 300 g de agua a través del embudo de goteo a una presión de 140-150 hPa, con lo que destiló directamente la mayor parte del agua añadida. Terminada la adición de agua, se aplicó vacío total (< 15 hPa) durante 1 hora para la eliminación total de agua. Se determinó el índice de ácido del poliadipato, que era de 1,0 mg de KOH/g.

El aumento del índice de ácido a 167% del valor de partida muestra la labilidad inherente de los poliesterpolioles frente a condiciones hidrolíticas. Sorprendentemente, este efecto no se presenta si los poliesterpolioles están en forma de dispersiones de polímero.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la reducción del contenido de monómero residual de dispersiones de polímero en poliester-
polioles, en el que a la dispersión de polímero se añade agua como medio de arrastre y ésta seguidamente se elimina a
presión reducida.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agua se introduce continuamente en la dispersión de
polímero a de 100°C a 160°C y a una presión de 20 a 200 hPa y se elimina nuevamente continuamente por destilación.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad de agua añadida es de 2 a 10% en peso de la
cantidad total de la dispersión de polímero.

15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, después de finalizada la adición de agua, se
disminuye la presión sobre la dispersión de polímero como mínimo durante 60 minutos a menos de 20 hPa y durante
este tiempo la temperatura de la dispersión de polímero es de como mínimo 100°C.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65