

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 337 351**

51 Int. Cl.:

C08G 18/63

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2003 PCT/EP2003/05503**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2003 WO03097712**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2003 E 03735464 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **18.04.2018 EP 1506245**

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

30 Prioridad:

22.05.2002 EP 02253584

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

18.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HEINIS, BOB;
KARZIJN, WILLEM;
KRIJGER, MARTIEN y
LELIEVELD, MARTINUS, JOHANNES, MARIA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 337 351 T5

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar polioles poliméricos

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de polioles poliméricos.

5 Los polioles poliméricos se usan habitualmente para la fabricación de espumas de poliuretano flexibles. Las espumas de poliuretano flexibles se usan mucho en numerosas aplicaciones. Los principales sectores de aplicación son la industria automovilística y aeronáutica, mobiliario tapizado y artículos técnicos. Por ejemplo, en automóviles y aviones se usan mucho asientos hechos totalmente de espuma, almohadillas para los asientos y sujeciones para la espalda y la cabeza, todos ellos hechos de espuma de poliuretano flexible. Otras aplicaciones incluyen el uso de
10 espuma de poliuretano flexible como refuerzos para alfombras, productos de descanso y colchones, sillines de espuma para motocicletas, juntas entre el cuerpo de un automóvil y sus luces, sellos de reborde de filtros de aire para motores y capas aislantes sobre partes de automóviles y partes del motor para reducir el ruido y la vibración. Se apreciará que cada aplicación específica plantea sus propias necesidades sobre la espuma flexible a usar. Son características importantes en este sentido la densidad, dureza, elasticidad y comportamiento de amortiguación de la
15 espuma, y con el fin de adaptarse a cada aplicación, estas características deberían estar equilibradas y ajustadas de manera óptima.

Un problema que se encuentra generalmente en la fabricación de polioles poliméricos, es decir, un sistema en el que un polímero se dispersa de forma estable en un poliol base, es obtener un poliol polimérico que tenga un contenido de polímero sólido relativamente alto y una viscosidad lo suficientemente baja para facilitar su manipulación. Un
20 poliol polimérico que tiene esta combinación de propiedades generalmente es favorable para las propiedades de la espuma de poliuretano producida a partir de dicho poliol polimérico.

El documento EP-A-698628 describe un proceso semicontinuo para preparar un poliol polimérico por polimerización de estireno y acrilonitrilo en un poliol de poliéter en un reactor discontinuo en presencia de un poliol polimérico preformado, donde de 0,25 a 3% en peso de los sólidos poliméricos en el poliol polimérico final proviene del poliol
25 polimérico preformado.

El documento EP-A-768324 describe un proceso continuo para la preparación de polioles poliméricos muy estables, finamente divididos, de baja viscosidad, donde en la primera etapa se prepara un intermedio haciendo reaccionar (1) una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una mezcla de (2) un poliol de poliéter de polioxialquileño y (3) un macrómero en presencia de (4) un iniciador de radicales libres, (5) un disolvente que tiene una actividad de
30 transferencia de cadena moderada y opcionalmente (6) un moderador de reacción.

El documento US-A-5223570 enseña que es necesaria una combinación de operación continua y semicontinua para obtener dispersiones de polímero injertado que tengan una distribución amplia del tamaño de partículas sin fluctuación violenta de las viscosidades. Esta combinación es poco atractiva ya que requiere equipo para la operación continua y equipo para la operación semicontinua.

35 Compendio de la Invención

La presente invención proporciona un proceso para preparar polioles poliméricos que se ha descubierto que tienen una baja viscosidad a un contenido de sólidos relativamente alto y que al mismo tiempo tienen una distribución amplia del tamaño de partículas. Se ha observado que una distribución amplia del tamaño de partículas proporciona una mejor apertura de las celdas. La mejor apertura de las celdas generalmente conduce a una disminución en la
40 fuerza inferior para la compresión, que es la fuerza necesaria para comprimir la espuma por primera vez.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación discontinua o semicontinua de un poliol polimérico, comprendiendo el proceso

(1) preparar una semilla por polimerización en un poliol base de al menos un monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de polimerización y un macrómero, y en presencia de 0,5 a 50% en peso de un residuo de poliol polimérico, basado en la cantidad de polímero presente en el residuo comparada con la cantidad total de polímero presente, en donde el residuo de poliol polimérico es poliol polimérico que permanece en el reactor,

(2) añadir más cantidad de monómero etilénicamente insaturado a la semilla obtenida en la etapa (1) y opcionalmente más cantidad de poliol, y

(3) polimerizar la mezcla obtenida en la etapa (2), en donde la eliminación de producto de poliol polimérico se detiene antes de que el reactor se haya vaciado completamente para garantizar que está presente el residuo en el reactor, y en donde la cantidad de polímero derivado de la etapa (1) que está presente en el producto final es de 4 a 20% en peso.

Aunque el uso de un residuo en un proceso semicontinuo se ha descrito en el documento EP-A-698628 y el uso de una semilla para un proceso continuo se ha descrito en el documento EP-A-768324, no se sabía que podía

obtenerse además un poliol polimérico mejorado adicionalmente mediante el uso de una semilla y un residuo en un proceso discontinuo o semicontinuo.

Descripción Detallada de la Invención

El poliol usado en el proceso de acuerdo con la presente invención es preferiblemente un poliol de poliéter, también referido con frecuencia como polioles de polioxialquilenos. Estos polioles de poliéter se obtienen típicamente haciendo reaccionar un compuesto de partida que tiene una pluralidad de átomos de hidrógeno activos con uno o más óxidos de alquilenos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de dos o más de éstos. Son polioles de poliéter adecuados los que tienen un peso molecular nominal en el intervalo de 1500 a 15.000 y una funcionalidad nominal media (F_n) de al menos 2,0. Preferiblemente, el poliol también tiene un alto contenido de hidroxilo primario, adecuadamente de al menos 70%. Se ha encontrado particularmente ventajoso usar polioles que tengan un peso molecular en el intervalo de 2500 a 14.000. Además, estos polioles tienen preferiblemente una F_n en el intervalo de 2,5 a 6,0. Preferiblemente, estos polioles tienen un contenido de hidroxilo primario en el intervalo de 70 a 100%, más preferiblemente de 75 a 95%. El valor hidroxilo del poliol tiene adecuadamente un valor de 20 a 150 mg de KOH/g, más adecuadamente de 25 a 75 mg de KOH/g. Los ejemplos de polioles adecuados incluyen CARADOL SC46-02, CARADOL SC36-13, CARADOL MC36-03, CARADOL SC56-02, CARADOL SC 36-11 y CARADOL MH56-03 (CARADOL es una marca comercial). Aún más preferiblemente, se usan poliol CARADOL SC36-13 y CARADOL SC 36-11.

Los monómeros etilénicamente insaturados adecuados para preparar el polímero dispersado incluyen hidrocarburos vinil aromáticos, tales como estireno, alfa-metil estireno, metil estireno y varios otros estirenos alquil-sustituídos. De éstos, se prefiere el uso de estireno. El monómero vinil aromático puede usarse solo o junto con otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilideno, diversos acrilatos y dienos conjugados tales como 1,3-butadieno e isopreno. Son monómeros etilénicamente insaturados que prefieren usarse para el propósito de la presente invención estireno y acrilonitrilo en una relación molar de 30:70 a 100:0. Sin embargo, particularmente se prefiere el uso de estireno solo o una combinación de estireno y acrilonitrilo en una relación molar de estireno:acrilonitrilo de 33:67 a 67:33, dando como resultado los polímeros dispersados de poliestireno y copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), respectivamente.

El residuo del poliol polimérico presente en la etapa (1) es poliol polimérico preformado. El residuo del poliol polimérico sea el poliol polimérico que permanece en el reactor. Para asegurar que el residuo está presente en el reactor la retirada del producto de poliol polimérico se detiene antes de que el reactor se haya vaciado completamente.

En la etapa (1), está presente un macrómero. El macrómero se considera un poliol que contiene insaturación inducida. Los macrómeros que pueden usarse incluyen, pero sin limitación, el producto de reacción de un poliol con un compuesto reactivo insaturado tal como anhídrido maleico, ácido fumárico, 1,1-dimetil-m-isopropenil-bencil-isocianato, isocianatoetilmecacrilato, 2-buten-1,4-diol, 1-buten-3,4-diol, hidroxietilmecacrilato, hidroxipropil acrilato, metil metacrilato, ácido acrílico y metacrílico, cloruro de metacrolilo, glicidil metacrilato y alil glicidil éter. Si se emplea un ácido o anhídrido policarboxílico, se prefiere hacer reaccionar el poliol insaturado con un óxido de alquilenos. El poliol para preparar el macrómero tiene preferiblemente una funcionalidad hidroxilo de al menos 3.

En el documento WO-A-99/40144 se ha descrito un macrómero preferido. Este macrómero es adecuado como precursor estabilizador en un poliol polimérico, y se ha preparado por un proceso que comprende hacer reaccionar un poliol con un anhídrido del ácido dicarboxílico cíclico que no contiene ningún doble enlace polimerizable, y posteriormente hacer reaccionar el aducto obtenido de esta manera con un compuesto epoxídico que contiene un doble enlace polimerizable. Preferiblemente, el poliol es sorbitol que ha reaccionado con una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno. El anhídrido del ácido dicarboxílico cíclico es preferiblemente anhídrido ftálico. El compuesto epoxídico es preferiblemente glicidil metacrilato o glicidil acrilato. Primero, el aducto puede hacerse reaccionar parcialmente con un compuesto epoxídico difuncional o con una funcionalidad mayor funcional antes de hacerse reaccionar con el compuesto epoxídico que contiene un doble enlace polimerizable. Además, el poliol puede hacerse reaccionar con un compuesto de isocianato difuncional o con una funcionalidad mayor con anterioridad a la reacción entre el poliol y el anhídrido del ácido dicarboxílico cíclico. Un método para preparar el macrómero comprende primero hacer reaccionar parcialmente el aducto con el compuesto epoxídico que contiene un doble enlace polimerizable y posteriormente hacer reaccionar el producto de reacción obtenido de esta manera con un compuesto epoxídico difuncional o con una funcionalidad superior o con un compuesto de isocianato difuncional o con una funcionalidad superior.

Preferiblemente, el macrómero tiene un peso molecular nominal de al menos 4000, preferiblemente en el intervalo de 5000 a 50.000.

La cantidad de monómeros etilénicamente insaturados presentes durante las etapas de proceso de la presente invención puede variar ampliamente. En cada etapa del proceso de acuerdo con la presente invención, la cantidad de monómero etilénicamente insaturado generalmente diferirá entre 10 y 60% en peso basándose en el peso total del poliol base, polímero, monómero o monómeros y macrómero. Sin embargo, la cantidad de monómero(s) en la etapa (1) puede ser mayor o menor dependiendo de si el (parte del) poliol se añade junto con el monómero o

monómeros. Es posible tener todo el poliol base ya presente en la etapa (1), aunque también es posible añadir la mayor parte del poliol base en la etapa (2) y/o (3). Preferiblemente, la cantidad de monómero o monómeros etilénicamente insaturados en la etapa (1) y/o (2) es de 20 a 55% en peso, más preferiblemente de 30 a 50% en peso, basándose en el peso total del poliol base, polímero, monómero o monómeros y macrómero.

- 5 El poliol base añadido opcionalmente en la etapa (2) puede ser el mismo o puede ser diferente del poliol base que estaba presente en la etapa (1). Preferiblemente, los polioles base de la etapa (1) y (2) son los mismos.

Lo esencial de la presente invención reside en la presencia del residuo de poliol polimérico cuando se hace reaccionar una cantidad minoritaria de monómero etilénicamente insaturado y macrómero, y posteriormente se añade y se hace reaccionar la cantidad principal de monómero etilénicamente insaturado. En general, queda una
10 cantidad minoritaria del producto final cuando se retira el poliol polimérico del reactor operado en operación discontinua o semicontinua. Sin embargo, esta cantidad estará generalmente muy por debajo de 0,5% en peso.

La cantidad de polímero obtenido a partir del residuo presente en la etapa (1), basándose en la cantidad total de polímero presente después de que haya tenido lugar la reacción de la etapa (1), es de 0,5 a 50% en peso, preferiblemente de 3 a 30% en peso, más específicamente de 4 a 20% en peso.

- 15 La cantidad de polímero obtenido en la etapa (1) presente en el producto final es de 4 a 20% en peso. La cantidad de polímero obtenido a partir de la etapa (1) es la cantidad de polímero obtenido a partir del residuo y la cantidad de polímero formado en la etapa (1) cuando se hacen reaccionar el polímero obtenido a partir del residuo, el macrómero, el monómero etilénicamente insaturado y el iniciador. En vista de la reacción sustancialmente completa del estireno, el acrilonitrilo y el macrómero preferido, debe asumirse que el estireno, el acrilonitrilo y dicho
20 macrómero son el polímero que está presente en la semilla. Además, el polímero seminal contendrá polímero obtenido a partir del residuo del poliol polimérico.

La polimerización de los monómeros se realiza por la presencia de un iniciador de polimerización. Dicho iniciador se aplica habitualmente en una cantidad de 0,01 a 5% en peso basándose en el peso total de los monómeros. Los iniciadores de polimerización adecuados son conocidos en la técnica e incluyen tanto compuestos de peróxido como
25 compuestos azo. Son ejemplos de peróxidos peróxido de dibenzoilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de benzoilo y peróxido de di-t-butilo. Son ejemplos de compuestos azobis(isobutironitrilo) (AIBN) y azobis(2-metilbutanonitrilo) (AMBN).

También pueden añadirse al medio de reacción de polimerización, o estar presentes en él, agentes de transferencia de cadena, en pequeñas cantidades. El uso de agentes de transferencia de cadena y su naturaleza se conocen en la
30 técnica. Los agentes de transferencia de cadena permiten un control de la reticulación que se produce entre las diversas moléculas poliméricas y por lo tanto puede afectar a la estabilidad del poliol polimérico. Si se usa, un agente de transferencia de cadena se usa adecuadamente en una cantidad de 0,1 a 6% en peso, preferiblemente de 0,2 a 5% en peso, basándose en el peso total de los reactivos. Son ejemplos de agentes de transferencia de cadena adecuados 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano y mercaptanos, tales como dodecanotiol, etanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol y toluenotiol.
35

También pueden aplicarse otros compuestos, tales como compuestos que facilitan el mezclado 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
40 tiene un efecto reductor de la viscosidad, permitiendo de esta manera un mejor mezclado de los componentes, es tolueno.

Los diversos componentes usados en el proceso para preparar polioles poliméricos de acuerdo con la presente invención pueden mezclarse juntos de diferentes formas. Esto puede conseguirse de forma discontinua o en una operación semicontinua. En el último caso, al reactor se le añaden de forma continua uno o más compuestos durante una cantidad de tiempo limitada. La operación discontinua y la operación semicontinua se diferencian de la
45 operación continua en que en la operación discontinua o semicontinua el producto se retira del reactor de forma discontinua. En principio, cualquier manera conocida es adecuada para los propósitos de la presente invención. Una manera, por ejemplo, es preparar el poliol polimérico mediante dosificación de los monómeros, el iniciador de polimerización y parte (10-90%) del poliol base en el reactor que contiene el resto del poliol base (90-10%), el macrómero y un agente de transferencia de cadena. También pueden usarse otros auxiliares tales como tolueno y
50 pueden estar presentes en el suministro y/o en el reactor.

El poliol polimérico de acuerdo con la presente invención es muy adecuado para la preparación de espumas de poliuretano flexibles haciéndolo reaccionar con un poliisocianato adecuado en presencia de un catalizador de poliuretano adecuado, un agente de soplado adecuado y opcionalmente sustituido un agente de reticulación. Esta
55 reacción también se denomina comúnmente como espumación. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a una espuma de poliuretano flexible que puede obtenerse por espumación de una composición que comprende un poliol polimérico como se ha especificado anteriormente en la presente memoria y un componente de poliisocianato.

Los catalizadores de poliuretano son conocidos en la técnica e incluyen muchos compuestos diferentes. Una lista

amplia de catalizadores de poliuretano se da, por ejemplo, en la memoria descriptiva de patente de Estados Unidos N° 5.011.908. Para los propósitos de la presente invención, los catalizadores adecuados incluyen catalizadores con base de estaño, tales como sales de estaño y sales de dialquil estaño de ácidos carboxílicos. Son ejemplos específicos octoato de estaño, oleato de estaño, dilaureato de dibutilestaño, acetato de dibutilestaño y diacetato de dibutilestaño. Otros catalizadores adecuados son aminas terciarias, tales como, por ejemplo, bis(2,2'-dimetilamino)etil éter, trimetilamina, trietilamina, trietildiamina y dimetiletanolamina. Son ejemplos de catalizadores de aminas terciarias disponibles en el mercado los que se comercializan con los nombres comerciales NIAx, TEGOAMIN y DABCO (todas 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 polioli polimérico (php). Son cantidades preferidas de catalizador 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 glicol aminas polifuncionales son útiles para este propósito. La glicol amina polifuncional que se usa con más frecuencia y también es útil en la preparación de las espumas de poliuretano flexibles de la presente invención es dietanol amina, abreviada normalmente como DEOA. Si se usa, el agente de reticulación se aplica en cantidades de hasta 3,0 php, pero se aplican más adecuadamente cantidades en el intervalo de 0,2 a 1,5 php.

Los agentes de soplado adecuados incluyen agua, acetona, dióxido de carbono (líquido), hidrocarburos halogenados, alcanos alifáticos y alcanos alicíclicos. Debido al efecto de empobrecimiento del ozono de los alcanos halogenados, completamente clorados (CFC), generalmente no se prefiere el uso de este tipo de agentes de soplado, aunque es posible usarlos dentro del alcance de la presente invención. Los alcanos halogenados, en los que al menos un átomo de hidrógeno no se ha sustituido con un átomo de halógeno (los denominados HCFC), no tienen ningún o casi ningún efecto de empobrecimiento del ozono y por lo tanto son los hidrocarburos halogenados preferidos para usarlos en espumas sopladas físicamente. Un agente de soplado de tipo HCFC muy adecuado es 1-cloro-1,1-difluoroetano. El uso de agua como agente de soplado (químico) también es bien conocido. El agua reacciona con los grupos isocianato de acuerdo con la bien conocida reacción de $\text{NCH}/\text{H}_2\text{O}$, liberando de esta manera dióxido de carbono que hace que se produzca el soplado. Los alcanos alifáticos y alicíclicos, finalmente, se desarrollaron como agentes de soplado alternativos para los CFC. Son ejemplos de dichos alcanos n-pentano y n-hexano (alifáticos) y ciclopentano y ciclohexano (alíciclicos). Se entenderá que los agentes de soplado anteriores pueden usarse individualmente o en mezclas de dos o más. Las cantidades a las que se usan los agentes de soplado son las aplicadas convencionalmente, es decir, entre 0,1 y 5 php en el caso del agua y entre aproximadamente 0,1 y 20 php en el caso de hidrocarburos halogenados, alcanos alifáticos y alcanos alicíclicos.

Además, también pueden usarse otros auxiliares bien conocidos, tales como ignirretardantes, estabilizadores de espuma (tensioactivos) y cargas. Los tensioactivos de organosilicona se aplican más convencionalmente como estabilizadores de espuma en la producción de poliuretano. Está disponible una gran diversidad de estos tensioactivos de organosilicona. Habitualmente, este estabilizador de espuma se usa en una cantidad de hasta 5% en peso basándose en la mezcla de reacción del reactivo de polioli polimérico y el reactivo de poliisocianato.

En un aspecto final, la presente invención se refiere a artículos moldeados que comprenden la espuma de poliuretano flexible descrita anteriormente en la presente memoria.

Ejemplo 1

En un reactor de un litro provisto de agitador, calentador, termopar, condensador, medios de entrada y salida y en una atmósfera de nitrógeno, se cargaron, en una atmósfera de nitrógeno, 692 g de un polioxialquileño hexa-ol que contenía 21% en peso de óxido de etileno incorporado al azar. El polioxialquileño hexa-ol tenía un valor OH de 30 mg de KOH/g y un peso molecular nominal de 11.000. Después de calentar a 80°C, se cargaron y se disolvieron 7,2 gramos de anhídrido ftálico (= 13 por ciento molar en el grupo OH). Posteriormente, se añadieron 0,66 gramos de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) y 18 gramos de acetona, y la temperatura se aumentó hasta 120°C. Después de 4 horas, se estableció (por número ácido) que la reacción se había completado, y la acetona se retiró por evaporación. Posteriormente, se añadieron 7,86 gramos de glicidil metacrilato (= 114 por ciento molar en el grupo anhídrido) y 0,51 gramos de yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) en 20 gramos de isopropanol y la mezcla se hizo reaccionar durante 16 horas a 120°C.

El producto obtenido (macrómero A) era un líquido de color amarillo transparente que tenía una viscosidad de 1560 mPa.s.

Ejemplo 2

El macrómero B se preparó como se ha descrito en el Ejemplo 1, con la diferencia de que el polioli basado en hexa-ol contenía 18% en peso de óxido de etileno incorporado al azar, y que tenía un valor OH de 30 mg de KOH/g. El macrómero B tenía una viscosidad de 1230 mPa.s.

Ejemplo 3 y Ejemplos Comparativos 1 y 2

Los macrómeros se usaron para preparar polioles poliméricos en los experimentos designados Ejemplo 3 (macrómero B), Ejemplo Comparativo 1 (macrómero A) y Ejemplo Comparativo 2 (macrómero B).

Se usó un reactor equipado con un calentador, un agitador, un termopar y medios de entrada y salida y en una atmósfera de nitrógeno. El residuo cargado era parte del producto de una reacción anterior.

Con el fin de preparar la semilla, al reactor se le añadieron las cantidades de reactivos que se indican en la Tabla I. El polioli base era CARADOL 36-13 polioli. Posteriormente, el reactor y su contenido se calentaron a una temperatura de 60 a 90°C. En este momento, se añade el suministro para la semilla y se deja que reaccione a 90°C durante entre 30 y 45 minutos.

Después de que formara la semilla, la temperatura se aumentó hasta 100°C y se añadieron los reactivos adicionales en le transcurso de 2 a 3 horas. 30 minutos después de que finalizara la adición de los reactivos, el polioli polimérico en bruto se sometió a separación a presión reducida (10 mbar) a 120°C.

Los resultados se indican en la Tabla II.

La expresión "intervalo del tamaño de partículas" se refiere a la anchura del pico que indica la distribución monomodal del tamaño de partículas poliméricas. El intervalo del tamaño de partículas (intervalo TP) se define como

$$\text{Intervalo TP} = \frac{d(90\%) - d(10\%)}{d(50\%)}$$

donde d(x%) es el diámetro de partículas en micrómetros a la que x% en volumen de las partículas tiene un diámetro de partículas menor. Las mediciones de los tamaños de partículas estaban en una base en volumen y se realizaron por una técnica de dispersión de luz láser con la ayuda de un Malvern Mastersizer.

La "fuerza para la compresión" proporciona una indicación del nivel de dificultad que se encuentra para degradar las paredes de las celdas por primera vez, denominada "compresión" de una espuma moldeada. La fuerza para la compresión es la fuerza requerida para penetrar por primera vez la porción central de una bolsa de espuma en un 25% de su altura original con una punta de penetración circular. La fuerza para la compresión se midió en una espuma que se preparó a partir de polioli polimérico diluido con polioli hasta un contenido de sólidos de 17% en peso. La cantidad de polioli polimérico se toma como 100 partes en peso. La formulación de espuma comprende además 3 partes en peso de agua, 0,12 partes en peso de catalizador de amina, 1 parte en peso de dietanolamina, 0,4 partes en peso de tensioactivo de silicona y 0,15 partes en peso de dilaurato de dibutilestano. Esta formulación se hizo reaccionar con diisocianato de tolueno a un índice de 105.

La abreviatura AMBN indica azobis(2-metilbutanonitrilo), que es un iniciador.

La viscosidad se mide de acuerdo con ASTM D 4878.

El tamaño medio de partículas se determina basándose en el volumen.

En la Tabla II puede observarse que el proceso de acuerdo con la presente invención proporciona polioles poliméricos estables que tienen viscosidades bajas (es decir, <10.000 mPa.s a 25°C) con un elevado contenido de sólidos (entre 37 y 45% en peso basándose en el peso total del polioli polimérico). Además, el tamaño medio de partículas está muy por debajo de 2 µm, lo cual es una indicación de que las partículas pueden permanecer en una condición dispersada de forma estable. Además, el intervalo de la distribución del tamaño de partículas es mayor de 2,0 y además la fuerza para la compresión está muy por debajo de 1000 N.

Tabla 1

		semilla y residuo	semilla solo	residuo solo
Residuo		Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
polioli	g	405,1	199,5	260,6
macrómero A		0	25	0
macrómero B		50,6	0	30,8
IPA	g	80,0	40	48
residuo	g	33,8	0	20,7
contenido del reactor	g	569,5	264,5	360,1

ES 2 337 351 T5

polímero de residuo en la carga	g	13,52	0	8,28
	% p	2,4	0	2,3
<i>Semilla</i>				
poliol	g	66,34	33,27	0
monómero de estireno	g	43,92	21,71	0
acrilonitrilo				
monómero	g	29,04	14,03	0
AMBN	g	1,00	0,49	0
suministro de semilla	g	140,3	69,5	0
contenido del reactor				
poliol	g	491,7	232,8	273,0
macrómero A	g	0	25	0
macrómero B	g	50,6	0	30,8
isopropanol	g	80,0	40,0	48,0
AMBN	g	1,00	0,49	0,00
polímero	g	137,1	60,7	8,3
reactor total				
contenido	g	709,8	334,0	360,1
<i>Monómero adicional y poliol</i>				
poliol	g	673,6	340,9	381,9
monómero de estireno	g	446,1	222,5	281,3
acrilonitrilo				
monómero	g	295,0	143,8	183,9
AMBN	g	10,2	5,0	6,3
reactor total				
contenido	g	2134,7	1046,2	1213,5
<i>Producto</i>				
cantidad teórica de sólidos	g	878,2	427,0	473,5
(100% de conversión)	% p	42,9	42,7	43,5
cantidad real de sólidos de estireno-acrilonitrilo	g	814,0	392,3	466,4
	% p	39,8	39,2	40,2
contenido del reactor				
después de la separación	g	2030,0	990,9	1152,1

Tabla 2

		Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
Poliol polimérico				
viscosidad, 25°C	mPa.s	6100	7240	6200
tamaño medio de partículas	μm	0,35	0,34	0,35
intervalo de partículas				
distribución de tamaño		2,34	1,32	1,77
máximo de partículas				
tamaño	μm	3,09	1,06	1,44
fuerza para la compresión	N	722	1365	1012

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación discontinua o semicontinua de un polioli polimérico, comprendiendo el proceso

(1) preparar una semilla por polimerización en un polioli base de al menos un monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de polimerización y un macrómero, y en presencia de 0,5 a 50% en peso de un residuo de polioli polimérico, basándose en la cantidad de polímero presente en el residuo comparada con la cantidad total de polímero presente, en donde el residuo de polioli polimérico es polioli polimérico que permanecía en el reactor,

(2) añadir más cantidad de monómero etilénicamente insaturado a la semilla obtenida en la etapa (1) y opcionalmente más cantidad de polioli, y

(3) polimerizar la mezcla obtenida en la etapa (2),

en donde la retirada del producto de polioli polimérico se para antes de que el reactor se haya vaciado completamente para asegurar que el residuo está presente en el reactor, y en donde la cantidad de polímero a partir de la etapa (1) presente en el producto final es de 4 a 20 % en peso.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polioli tiene un peso molecular nominal en el intervalo de 2.500 a 15.000 y una funcionalidad nominal media (Fn) de al menos 2,0.

3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que los monómeros etilénicamente insaturados son estireno y acrilonitrilo en una relación molar de 50:50 a 100:0.

4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el macrómero se obtiene haciendo reaccionar un polioli con un anhídrido del ácido dicarboxílico cíclico que no contiene ningún doble enlace polimerizable, y posteriormente haciendo reaccionar el aducto obtenido de esta manera con un compuesto epoxídico que contiene un doble enlace polimerizable.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el anhídrido del ácido dicarboxílico cíclico es anhídrido ftálico.