

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 843 476**

51 Int. Cl.:

C08G 18/63 (2006.01)

C08F 290/00 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

C08F 283/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2008 PCT/EP2008/054048**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2008 WO08122581**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2008 E 08718399 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020 EP 2129701**

54 Título: **Proceso de preparación de polioles poliméricos**

30 Prioridad:

04.04.2007 EP 07105659

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

19.07.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOUWMAN, JEROEN PATRICK MICHEL;
FENNIS, PAULUS JACOBUS y
DE RIDDER, RONNY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 843 476 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de preparación de poliols poliméricos

5 La presente invención se refiere a un proceso de preparación de poliols poliméricos.

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

Un problema que se encuentra generalmente en la fabricación de poliols poliméricos, es decir, un sistema en donde un polímero se dispersa establemente en un poliols base, es obtener un poliols polimérico que tenga un contenido relativamente alto de polímeros sólidos y una viscosidad suficientemente baja para facilitar su manipulación.

El documento EP-A-698628 describe un proceso semidiscontinuo de preparación de poliols polimérico mediante polimerización de estireno y acrilonitrilo en un poliols poliéter en un reactor discontinuo en presencia de poliols polimérico preformado (talón), en donde de 0,25 a 3 % en peso de los sólidos poliméricos en el poliols polimérico final provienen del poliols polimérico preformado.

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

Además, el documento WO 03/097712 describe el uso tanto de una semilla como de un talón en un proceso discontinuo o semidiscontinuo de preparación de poliols poliméricos.

Para efectuar la polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, en general, debe añadirse un iniciador de polimerización y la temperatura debe ser relativamente alta, preferentemente más alta que la temperatura ambiente. Las temperaturas de polimerización pueden estar comprendidas en el intervalo de 50 a 200 °C. Por tanto, en una fase inicial, debe aumentarse la temperatura de una mezcla de los materiales de partida para la polimerización o una porción de estos. Tal fase suele denominarse fase de puesta en marcha. Tal puesta en marcha tiene lugar habitualmente en ausencia de un iniciador de polimerización. Durante tal fase de puesta en marcha, la temperatura puede aumentarse hasta la temperatura de polimerización.

De acuerdo con la técnica anterior, el aumento de temperatura durante la puesta en marcha se logra al calentar los materiales de partida dentro del reactor en donde se va a realizar la polimerización. Tal calentamiento se realiza generalmente mediante calentamiento interno o externo, por ejemplo, al calentar la pared del reactor de polimerización con vapor. Un problema es que, con el paso del tiempo, se forman incrustaciones en la pared del reactor. Esta formación de incrustaciones reduce la extensión de la transferencia de calor lo que significa que se vuelve cada vez más difícil alcanzar una cierta temperatura dentro de un cierto período de tiempo. Como consecuencia, con el transcurso del tiempo, la fase de puesta en marcha tomará más tiempo, a menos que se eliminen las incrustaciones cada vez antes de comenzar un nuevo lote. Sin embargo, esta eliminación de incrustaciones es engorrosa y requiere mucho tiempo. Además, si la suciedad no se elimina, se desprenderá de la pared del reactor en algún momento y luego terminará en el producto de poliols polimérico final. La eliminación de las incrustaciones de dicho producto final, por ejemplo, mediante filtración, también es engorrosa y requiere mucho tiempo.

Es un objeto de la presente invención reducir el problema de las incrustaciones y las desventajas relacionadas con ellas, como se analizó anteriormente. Sorprendentemente, se descubrió que este objetivo puede lograrse al asegurar que uno o más de los compuestos a mezclar se alimenten mientras tienen una temperatura superior a la temperatura ambiente. A continuación se describen otras ventajas de la presente invención.

En consecuencia, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación discontinua o semidiscontinua de un poliols polimérico, proceso que comprende mezclar un poliols base, uno o más monómeros etilénicamente insaturados, un iniciador de polimerización, opcionalmente un macrómero y opcionalmente un agente de transferencia de cadena y polimerizar la mezcla obtenida de esta manera a una temperatura de 50 a 200 °C, en donde uno o más de los compuestos a mezclar se alimentan mientras tienen una temperatura que es más alta que

la temperatura ambiente en donde la temperatura que es más alta que la temperatura ambiente se logra mediante precalentamiento, en donde uno o más de los compuestos a mezclar se alimentan mientras tienen una temperatura que está entre el 50 y el 150 % de la temperatura (en °C) a la que se lleva a cabo la polimerización, en donde la temperatura ambiente varía de 0 a 45 °C, y en donde el uno o más monómeros etilénicamente insaturados se alimentan mientras tienen una temperatura que es igual a la temperatura ambiente.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, uno o más del poliol base, el macrómero opcional y el agente de transferencia de cadena opcional a mezclar, tienen una temperatura que es mayor que la temperatura ambiente en el momento en que se alimentan al presente proceso. Esto implica que el aumento de temperatura que debe efectuarse normalmente durante una fase de puesta en marcha puede de hecho lograrse, al menos parcialmente, antes del presente proceso, es decir, antes de mezclar los materiales de partida. Por lo tanto, además de resolver el problema de formación de incrustaciones mencionado anteriormente, la presente invención puede dar como resultado que ya no sea necesaria una fase de puesta en marcha.

La temperatura relativamente alta para uno o más de los materiales de partida se logra mediante precalentamiento. Tal precalentamiento puede efectuarse adecuadamente insertando un bucle, que contenga un calentador tal como un intercambiador de calor, en la tubería que alimenta uno o más de los materiales o compuestos de partida al presente proceso y envía dicho(s) compuesto(s), al menos parcialmente, a través de dicho bucle antes de mezclarlo con el(los) otro(s) compuesto(s).

Un método para lograr la temperatura relativamente alta para uno o más de los materiales de partida, es alimentar uno o más de los materiales o compuestos de partida al presente proceso directamente después de producir tal compuesto) en un proceso anterior. En tal caso, el precalentamiento es necesario en menor medida, porque en muchos casos el(los) compuesto(s) a alimentar ya está(n) caliente(s) debido al calor de reacción generado en su producción. Por ejemplo, el poliol base puede enviarse directamente al presente proceso después de haberlo preparado mientras aún estaba caliente. En tal caso, el enfriamiento del poliol caliente no es necesario o es necesario en menor medida. Al hacer esto, se perderá ninguna o poca energía. Otra ventaja relacionada con dicha transferencia directa al presente proceso, puede ser que es necesario menos capacidad de almacenamiento para los materiales de partida para el presente proceso.

Los compuestos que se alimentan al presente proceso mientras tienen una temperatura que es mayor que la temperatura ambiente, en donde dicha temperatura ambiente varía de 0 a 45 °C, preferentemente tienen una temperatura que es lo suficientemente alta para alcanzar una temperatura para la mezcla de todos los compuestos en la que puede iniciarse la polimerización. Preferentemente, la última temperatura está comprendida en el intervalo de 50 a 200 °C, con mayor preferencia de 70 a 150 °C y con la máxima preferencia de 90 a 120 °C. Si tal temperatura de polimerización ya puede alcanzarse al alimentar uno o más de los compuestos de partida al presente proceso mientras tiene una temperatura que es mayor que la temperatura ambiente, dichos materiales de partida ya no tendrían que calentarse durante el proceso en sí, por ejemplo, en el interior del reactor en donde se va a realizar la polimerización. La ventaja de esto es que puede omitirse por completo una fase de puesta en marcha que efectúa un aumento de temperatura para la mezcla de materiales de partida. Sin embargo, también cuando sería necesario un poco de calentamiento después de haber añadido todos los compuestos, la presente invención sigue siendo ventajosa porque se necesita menos calentamiento durante la fase de puesta en marcha, pueden formarse menos incrustaciones y la fase de puesta en marcha es más corta. En todos los casos, puede lograrse una reducción significativa del tiempo de lote por lo que se aumenta la capacidad total de una planta de producción de polioles poliméricos.

No es necesario que todos los compuestos a mezclar se alimenten al presente proceso mientras tengan una temperatura que sea mayor que la temperatura ambiente. Por ejemplo, cuando la temperatura de polimerización es 100 °C, solo el poliol base puede alimentarse al presente proceso mientras tiene una temperatura que es mayor que la temperatura ambiente. En tal caso, esta temperatura tendría que ser mayor que 100 °C, por ejemplo 110 a 140 °C, para compensar la temperatura ambiente de los compuestos distintos del poliol base. Si se precalienta el poliol base puede precalentarse a una temperatura más baja, siempre que uno o más de los otros compuestos a mezclar también se precalienten, por ejemplo, el agente de transferencia de cadena, si está presente. Sin embargo, el(los) monómero(s) etilénicamente insaturado(s) se alimenta(n) al presente proceso mientras tienen una temperatura que es igual a la temperatura ambiente.

Uno o más de los compuestos a mezclar se alimentan al presente proceso mientras tienen una temperatura (en °C) que está entre 50 y 150 %, preferentemente entre 75 y 150 %, y con mayor preferencia entre 90 y 130 %, de la temperatura (en °C) a la que se lleva a cabo la polimerización. La temperatura a la que se lleva a cabo la polimerización está comprendida en el intervalo de 50 a 200 °C, preferentemente de 70 a 150 °C y con mayor preferencia de 90 a 120 °C. De manera adecuada, el poliol base se alimenta al presente proceso mientras tiene una temperatura (en °C) que es el 110 al 140 % de la temperatura (en °C) a la que se lleva a cabo la polimerización, mientras que los otros compuestos a mezclar se alimentan al presente proceso mientras tienen una temperatura que es igual a la temperatura ambiente.

Como se mencionó anteriormente, se prefiere que el presente proceso no comprenda una fase de puesta en

marcha, es decir, una fase en donde se calienta adicionalmente una mezcla de materiales de partida. Sin embargo, cuando el presente proceso comprende tal fase de puesta en marcha, tal fase tiene lugar preferentemente en ausencia de iniciador de polimerización.

5 De acuerdo con la presente invención, pueden alimentarse el poliol base adicional y otros compuestos adicionales después del inicio de la polimerización. Tales cantidades adicionales del (de los) último(s) compuesto(s) no necesitan alimentarse mientras tienen una temperatura que sea mayor que la temperatura ambiente, para mantener una temperatura de polimerización constante. Normalmente, el calor de reacción se genera en la propia reacción de polimerización cuyo calor puede eliminarse al enfriar externamente el reactor de polimerización. En un caso donde,
10 por ejemplo, se alimenta el poliol base adicional de temperatura ambiente, tal enfriamiento puede omitirse, al menos parcialmente, durante un cierto período de tiempo para mantener una temperatura de polimerización constante.

La presión a la que puede llevarse a cabo la polimerización en el presente proceso, está comprendida adecuadamente en el intervalo de 0,01 a 5 bar absolutos, más adecuadamente de 0,05 a 4 bar absolutos.

15 El poliol usado en el proceso de acuerdo con la presente invención es preferentemente un poliéter poliol, también denominado frecuentemente polioxialquilen polioles. Tales poliéter polioles se obtienen típicamente al hacer reaccionar un compuesto de partida que tiene una pluralidad de átomos de hidrógeno activo con uno o más óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de dos o más de estos.
20 Los poliéter polioles adecuados son los que tienen un peso molecular nominal en el intervalo de 350 a 15 000 y una funcionalidad nominal (Fn) promedio de al menos 2,0. Se ha encontrado particularmente ventajoso usar polioles que tienen un peso molecular en el intervalo de 2000 a 14 000. Estos polioles preferentemente tienen además una Fn en el intervalo de 2,5 a 6,0. El índice de hidroxilo del poliol tiene adecuadamente un valor de 10 a 150 mg KOH/g, más adecuadamente de 20 a 75 mg KOH/g. Los ejemplos de polioles adecuados incluyen CARADOL SC46-02, CARADOL SC36-13, CARADOL MC36-03, CARADOL SC56-02, CARADOL SC36-11, CARADOL SC48-03 y CARADOL MH56-03 (CARADOL es una marca comercial). Con la máxima preferencia, se usan poliol CARADOL SC56-02 y poliol CARADOL SC48-03.

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

Preferentemente, se alimenta un macrómero al presente proceso. Dentro de la presente especificación, se considera que un macrómero es un poliol que puede contener una o más insaturaciones y cuyo propósito es ejercer una dispersión estable de las partículas poliméricas en el poliol base, dichas partículas poliméricas obtenidas a partir de la polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Los macrómeros que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, el producto de reacción de un poliol con un compuesto insaturado reactivo tal como anhídrido maleico, anhídrido ftálico, ácido fumárico, 1,1-dimetil-m-isopropenil-bencil-isocianato, metacrilato de isocianatoetilo, 2-buteno-1,4-diol, 1-buteno-3,4-diol, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de metilo, ácido acrílico y metacrílico, cloruro de metacroilo, metacrilato de glicidilo y éter de alilglicidilo. Si se emplea un ácido o anhídrido policarboxílico, se prefiere hacer reaccionar el poliol insaturado con un óxido de alquileo. El poliol para preparar el macrómero tiene preferentemente una funcionalidad hidroxilo de al menos 2.

50 Un macrómero preferido se ha descrito en el documento WO-A-99/40144. Tal macrómero es adecuado como un precursor estabilizador en un poliol polimérico, y se ha preparado mediante un proceso que comprende hacer reaccionar un poliol con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico que no contiene ningún doble enlace polimerizable, y posteriormente hacer reaccionar el aducto obtenido de esta manera con un compuesto epóxido que contiene un doble enlace polimerizable. El poliol es preferentemente sorbitol o una mezcla de sorbitol con uno o más dioles (incluida agua), donde dicho sorbitol o dicha mezcla ha reaccionado con una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno. El anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico es preferentemente anhídrido ftálico. El compuesto epóxido es preferentemente metacrilato de glicidilo o acrilato de glicidilo. El aducto puede hacerse reaccionar en primer lugar parcialmente con un compuesto epóxido bi o poli funcional antes de reaccionar con el compuesto epóxido que contiene un doble enlace polimerizable. Además, el poliol puede hacerse reaccionar con un compuesto de isocianato bi o poli funcional que precede a la reacción entre el poliol y el anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico. Un método de preparación del macrómero comprende hacer reaccionar el aducto en primer lugar parcialmente con el compuesto epóxido que contiene un doble enlace polimerizable y posteriormente hacer reaccionar el producto de reacción obtenido de esta manera con un compuesto epóxido bi o poli funcional o un compuesto de isocianato bi o poli funcional.
65

El macrómero tiene preferentemente un peso molecular nominal de al menos 4000, preferentemente en el intervalo

de 5000 a 50 000.

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

El poliol base adicional añadido opcionalmente después del inicio de la polimerización puede ser el mismo o puede ser diferente del poliol base tal como se alimentó inicialmente. Preferentemente, el poliol base permanece igual.

El iniciador de polimerización se aplica generalmente en una cantidad del 0,01 al 5 % en peso basado en el peso total de monómeros. Los iniciadores de polimerización adecuados se conocen en la técnica e incluyen tanto compuestos de peróxido como compuestos azo. Los ejemplos de peróxidos son peróxido de dibenzoilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de benzoilo y peróxido de di-t-butilo. Los ejemplos de compuestos azo adecuados son azobis(isobutironitrilo) (AIBN) y azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN).

También pueden añadirse o estar presentes en el medio de reacción de polimerización agentes de transferencia de cadena. Preferentemente, se alimentan al reactor en la fase inicial del presente proceso. El uso de agentes de transferencia de cadena y su naturaleza se conoce en la técnica. Los agentes de transferencia de cadena permiten un control del peso molecular y/o que se produzca la reticulación entre las diversas moléculas de polímero y, por tanto, pueden afectar la estabilidad del poliol polimérico. Si se usa en absoluto, un agente de transferencia de cadena se usa adecuadamente en una cantidad del 0,1 al 20 % en peso, más adecuadamente del 0,2 al 10 % en peso, y mucho más adecuadamente del 0,3 al 5 % en peso, basado en el peso total del producto final. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena adecuados son 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano y mercaptanos, tales como dodecanotiol, etanotiol, 1-heptanetiol, 2-octanetiol y toluenotiol. Preferentemente, se usa isopropanol como un agente de transferencia de cadena.

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

Los diversos componentes usados en el proceso para preparar polioles poliméricos de acuerdo con la presente invención pueden mezclarse de diferentes formas. Esto puede lograrse de forma discontinua o en una operación semidiscontinua. En el último caso, se añaden uno o más compuestos al reactor de forma continua durante un tiempo limitado. Tal adición continua puede tener lugar cuando se añaden los compuestos a mezclar en una fase inicial y/o cuando se añaden los compuestos después de tal fase inicial. La operación discontinua y la operación semidiscontinua se diferencian de una operación continua en que en la operación discontinua y semidiscontinua el producto se retira del reactor de forma discontinua.

La presente descripción también describe un poliol polimérico, preferentemente un poliol polimérico sin incrustaciones, que puede obtenerse mediante el proceso de la presente invención.

El poliol polimérico que puede obtenerse mediante el proceso de la presente invención es muy adecuado para la preparación de espumas de poliuretano, especialmente espumas de poliuretano flexibles, al hacerlo reaccionar con un poliisocianato adecuado en presencia de uno o más catalizadores de poliuretano adecuados, un agente de soplado adecuado, uno o más tensioactivos y, opcionalmente, un agente de reticulación. Esta reacción también se denomina comúnmente espumado. Por lo tanto, la presente descripción también describe un proceso de preparación de una espuma de poliuretano al espumar una composición que comprende un poliol polimérico que puede obtenerse mediante el proceso de la presente invención y un componente de poliisocianato.

Además, la presente descripción describe una espuma de poliuretano que puede obtenerse mediante dicho proceso de espumado. Además, la presente descripción describe un artículo conformado que comprende dicha espuma de poliuretano.

Los catalizadores de poliuretano se conocen en la técnica e incluyen muchos compuestos diferentes. Una lista extensa de catalizadores de poliuretano se proporciona, por ejemplo, en descripción de la patente de Estados Unidos núm. 5,011,908. Para el propósito de la presente invención, los catalizadores adecuados incluyen a los catalizadores a base de estaño, tales como las sales de estaño y las sales de dialquil estaño de ácidos carboxílicos. Los ejemplos específicos son octoato estanoso, oleato estanoso, dilaureato de dibutilestaño, acetato de dibutilestaño y diacetato de dibutilestaño. Otros catalizadores adecuados son las aminas terciarias, tales como, por ejemplo, bis(2,2'-dimetilamino)etil éter, trimetilamina, trietilamina, trietilendiamina y dimetiletanolamina. Los ejemplos de catalizadores de aminas terciarias disponibles comercialmente son aquellos vendidos bajo las marcas comerciales

NIAX, TEGOAMIN y DABCO (todas ellas marcas comerciales). El catalizador se usa típicamente en una cantidad de 0,01 a 2,0 partes en peso por cada cien partes en peso de polioli polimérico (php). Las cantidades preferidas del catalizador son de 0,05 a 1,0 php.

5 El uso de agentes reticulantes es bien conocido en la producción de espumas de poliuretano. Las aminas de glicol polifuncionales son conocidas por ser útiles para este propósito. La amina de glicol polifuncional que se usa con mayor frecuencia y es útil también en la preparación de las actuales espumas de poliuretano flexibles, es la dietanolamina, frecuentemente abreviada como DEOA. El agente reticulante, si se usa en absoluto, se aplica en cantidades de hasta 3,0 php, pero las cantidades en el intervalo de 0,2 a 1,5 php son las más adecuadas.

10 Los agentes de soplado adecuados incluyen agua, acetona, dióxido de carbono (líquido), hidrocarburos halogenados, alcanos alifáticos y alcanos alicíclicos. Debido al efecto de agotamiento del ozono de los alcanos fluorados 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 donde al menos un átomo de hidrógeno no se ha sustituido con un átomo de halógeno (los llamados HCFC) no tienen ningún o casi ningún efecto de agotamiento del ozono y, por lo tanto, son los hidrocarburos halogenados preferidos a usar en las espumas físicamente sopladas. Un agente de soplado de tipo HCFC adecuado es el 1-cloro-1,1-difluoroetano. El uso del agua como un agente de soplado (químico) es bien conocido. El agua reacciona con los grupos isocianato de acuerdo con la bien conocida reacción $\text{NCO}/\text{H}_2\text{O}$, lo que libera de este modo el dióxido de carbono que provoca que se produzca el soplado. Los alcanos alifáticos y alicíclicos, finalmente, se desarrollaron como agentes de soplado alternativos para los CFC. Los ejemplos de tales alcanos son el n-pentano y el n-hexano (alifático) y el ciclopentano y el ciclohexano (alicíclico). Se entenderá que los agentes de soplado anteriores pueden usarse solos o en mezclas de dos o más. Las cantidades en las que se han de usar los agentes de soplado son las que se aplican convencionalmente, es decir: entre 0,1 a 5 php en el caso del agua y entre aproximadamente 0,1 y 20 php en el caso de los hidrocarburos halogenados, los alcanos alifáticos y los alcanos alicíclicos.

Además, también pueden usarse otros auxiliares bien conocidos, tales como retardadores de llama, estabilizadores de espuma (tensioactivos) y cargas. Los surfactantes organosiliconados se aplican más convencionalmente como estabilizadores de espuma en la producción del poliuretano. Una gran variedad de tales tensioactivos organosiliconados está disponible comercialmente. Normalmente, tal estabilizador de espuma se usa en una cantidad de hasta el 5 % en peso basado en la mezcla de reacción del reactante de polioli polimérico y reaccionante de poliisocianato.

La invención se ilustra además mediante los siguientes Ejemplos.

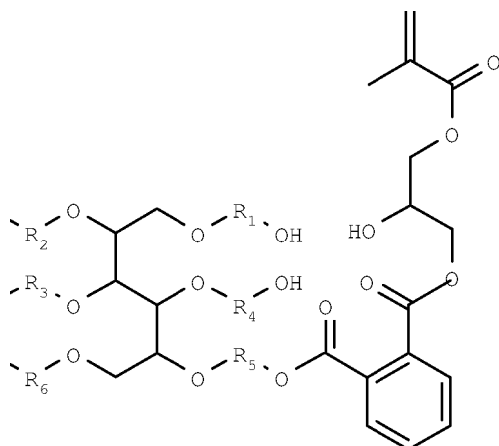
En los Ejemplos, se usan los siguientes compuestos:

Polioli base = un poliéter polioli que contiene monómeros etilenoxi y propilenoxi distribuidos aleatoriamente en la relación en peso de aproximadamente 11/89. Se produce al usar glicerol como el iniciador e hidróxido de potasio (KOH) como el catalizador. El polioli base tiene un peso molecular promedio ponderado de aproximadamente 3000 y tiene un valor de OH de aproximadamente 54 mg de KOH/g.

Estireno y acrilonitrilo = monómeros etilénicamente insaturados.

45 AMBN = azobis(2-metilbutironitrilo) (iniciador de polimerización).

Macrómero = un polioli (de acuerdo con WO-A-99/40144) que tiene la siguiente estructura:



en donde R₁ a R₆ representan cadenas que comprenden monómeros de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) distribuidos aleatoriamente. La relación en peso de PO con respecto a EO en estas cadenas es de aproximadamente 82/18. El peso molecular promedio ponderado por cadena, promediado sobre las seis cadenas, asciende a aproximadamente 2000.

5

IPA = isopropanol (agente de transferencia de cadena).

Ejemplo comparativo 1

10 En la fase de puesta en marcha, se alimentan 182,5 g de poliol base, 40,4 g de macrómero y 45,5 g de IPA, mientras tienen una temperatura de 25 °C, a un reactor. El reactor es un reactor de tanque de acero inoxidable con agitación continua. Además, tiene lugar el calentamiento del contenido del reactor a 100 °C. Este calentamiento se obtiene mediante calentamiento externo, con vapor, de la pared del reactor.

15 En la fase de reacción principal, el resto del poliol base (296,3 g), estireno (295,7 g) y acrilonitrilo (140,1 g) se alimenta al reactor, mientras tiene una temperatura de 25 °C. La polimerización se inicia al alimentar una solución al 8 % en peso de AMBN en el poliol base. Se alimentan al reactor 52,3 g de dicha solución de AMBN, mientras tiene una temperatura de 25 °C. La temperatura de polimerización dentro del reactor se mantiene a 100 °C.

20 Ejemplo 1

Se repite el procedimiento del Ejemplo comparativo 1, excepto que el poliol base, a alimentar durante la fase de puesta en marcha, se calienta primero a 120 °C y después se alimenta al reactor mientras tiene una temperatura de 120 °C.

25

Durante la fase de puesta en marcha, ventajosamente se necesita menos calentamiento de la pared del reactor que en el Ejemplo Comparativo 1 para calentar el contenido del reactor después de haber alimentado y mezclado todos los compuestos en la fase de puesta en marcha, a 100 °C.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación discontinua o semidiscontinua de un polioli polimérico, cuyo proceso comprende mezclar un polioli base, uno o más monómeros etilénicamente insaturados, un iniciador de la polimerización, opcionalmente un macrómero y opcionalmente un agente de transferencia de cadena, y polimerizar la mezcla obtenida de esta manera a una temperatura de 50 a 200 °C, en donde uno o más de los compuestos a mezclar se alimentan mientras tienen una temperatura que es mayor que la temperatura ambiente en donde la temperatura que es mayor que la temperatura ambiente se logra mediante precalentamiento, en donde uno o más de los compuestos a mezclar se alimentan mientras tienen una temperatura que está entre el 50 y el 150 % de la temperatura (en °C) a la que se lleva a cabo la polimerización, en donde la temperatura ambiente varía de 0 a 45 °C, y en donde el uno o más monómeros etilénicamente insaturados se alimentan mientras tienen una temperatura que es igual a la temperatura ambiente.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde uno o más de los compuestos a mezclar se alimentan mientras tienen una temperatura que es entre el 75 y el 150 %, preferentemente entre el 90 y el 130 %, de la temperatura (en °C) a la que se lleva a cabo la polimerización.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la temperatura a la que se lleva a cabo la polimerización está comprendida en el intervalo de 70 a 150 °C, preferentemente de 90 a 120 °C.
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polioli base se alimenta mientras tiene una temperatura que es el 110 al 140 % de la temperatura (en °C) a la que se lleva a cabo la polimerización, mientras que los demás compuestos a mezclar se alimentan mientras tienen una temperatura que es igual a la temperatura ambiente.
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polioli base tiene un peso molecular nominal en el intervalo de 350 a 15 000 y una funcionalidad nominal (Fn) promedio de al menos 2,0.
6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los monómeros etilénicamente insaturados son estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 30:70 a 100:0.
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se usa un macrómero y el macrómero se obtiene al hacer reaccionar un polioli con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico que no contiene ningún doble enlace polimerizable, y posteriormente hacer reaccionar el aducto obtenido de esta manera con un compuesto epóxido que contiene un doble enlace polimerizable.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico es anhídrido ftálico.