(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 818 108**

(51) Int. CI.:

C08G 18/63 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2015 PCT/EP2015/058467**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015 WO15165761**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2015 E 15720625 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3137529**

(54) Título: **Proceso para la preparación de poliol polimérico**

(30) Prioridad:

30.04.2014 EP 14166515

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.04.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KOENIG, CHRISTIAN;
PETROVIC, DEJAN;
LOEFFLER, ACHIM;
BAUDER, ANDREAS;
FREIDANK, DANIEL;
OPFERMANN, DIRK;
QUEIROZ DA FONSECA, ISA ALEXANDRA;
MAGES-SAUTER, CAROLINE;
FU, CHUAN LONG y
WANG, SHUKUI

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de poliol polimérico

La presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de un poliol polimérico, al poliol polimérico producido de acuerdo con dicho procedimiento y a sus aplicaciones.

El documento WO 2009/155427 (Dow) describe un proceso de dispersión en masa fundida para la preparación de polioles poliméricos por medio de dispersión de poliestireno por medio de un proceso de dispersión mecánica para dar lugar a un poliol mediante el uso de un estabilizador que consiste en un 30 a un 90 % en peso de estireno o una mezcla de estireno y uno o más de otros monómeros de bajo peso molecular.

Los polioles poliméricos, también conocidos como polioles rellenos, son fluidos viscosos que comprenden las partículas finas dispersadas en los polioles. Los ejemplos de sólidos incluyen copolímeros de estireno-acrilonitrilo y poliureas. Típicamente, los sólidos se preparan por medio de polimerización in situ de monómeros en el poliol de base. Los polioles poliméricos se usan comúnmente para la producción de espumas de poliuretano.

El emulsionado en masa fundida es, sin embargo, un proceso completamente diferente. Debido a que no hay reacción de polimerización química, la dispersión se crea a través de un proceso físico (es decir, mecánico). Por lo tanto, el método de emulsionado en masa fundida también requiere estabilizadores diferentes.

La expresión emulsionado en masa fundida se define en el documento WO2009/155427 como se muestra a continuación:

Otra forma de dispersión del polímero previamente formado consiste en fundirlo, y posteriormente mezclar el polímero fundido con el poliol bajo cizalladura. La acción de cizalladura rompe el polímero fundido para dar lugar a pequeñas gotas que se dispersan en la fase de poliol. El presente proceso se describe en la patente de Estados Unidos Nº. 6.623.827. Esa patente describe un proceso en el que se funde un polímero previamente formado en un extrusor, se mezcla con un tensioactivo y un poli(poliol de éter) y posteriormente se mezcla con más cantidad del poli(poliol de éter). A continuación, se enfría la mezcla para solidificar las partículas.

Normalmente, la producción de poliol polimérico afronta el problema del modo de lograr tamaños promedios de partícula pequeños y partículas uniformes. Adicionalmente, no siempre resulta fácil obtener bajas viscosidades en las dispersiones producidas de poliol polimérico, y además, en algunos casos la dispersiones producidas de poliol polimérico se segregan y no son estables.

El documento EP2297219 B1 divulga un método de preparación de un poliol polimérico, que comprende (a) mezclar un poli(polímero de estireno) termoplástico fundido con un poliol líquido en presencia de un estabilizador en condiciones suficientes para dispersar el poli(polímero de estireno) en forma de gotas en el interior de una fase continua del poliol líquido y (b) enfriar el poliol polimérico para solidificar el poli(polímero de estireno), en el que el estabilizador; incluye un copolímero de (1) de un 1,0 a un 70 % en peso de un poliol ramificado que tiene un peso molecular de 4000 a 20.000, de 0,2 a 1,2 grupos polimerizables etilénicamente insaturados por molécula y de 3 a 8 grupos hidroxilo por molécula con (2) de un 30 a un 90 % en peso de estireno o una mezcla de uno o más de otros monómeros de bajo peso molecular. En los ejemplos 1-18, se prepara un estabilizador a partir de estireno, un poliol con protección de TMI y un poliol portador. La mezcla de poliol y estabilizador se homogeneiza posteriormente con poliestireno.

El proceso de la invención persigue solucionar los problemas anteriormente mencionados. De este modo, el objetivo son tamaños promedio de partícula pequeños y partículas uniformes, y, preferentemente, baja viscosidad.

Además, la dispersión de poliol polimérico debería ser estable durante un tiempo prolongado (la estabilidad se puede determinar almacenando las muestras durante un tiempo prolongado e inspeccionando visualmente antes y después del período de almacenamiento de, normalmente, seis meses. Cuando no se ha formado precipitación en la parte inferior del recipiente de muestra (es decir, no hay separación de fases), se considera que la muestra es estable.).

El proceso de preparación de un poliol polimérico, preferentemente, debería también resultar sencillo de llevar a cabo.

Sorprendentemente, los problemas mencionados se podrían solucionar por medio del proceso de la invención, como se define en la reivindicación 1 y las reivindicaciones siguientes.

De este modo, un objetivo de la presente invención es un proceso continuo para la preparación de 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 estabilizador (S), que comprende de un 10 a un 70 % en peso, preferentemente de un 30 a un 60 % en peso, más preferentemente de un 40 a un 55 % en peso, basado en la suma de todos los

componentes, 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 P2, opcionalmente con un iniciador y/o un agente de transferencia de cadena, en el que el contenido de macrómero M del estabilizador (S) está entre un 30-70 % en peso, preferentemente de 35 a un 54 % en peso, basado en la suma de todos los componentes, y/o en el que el CSP de poliol tiene preferentemente una estructura de peine, y en el que, en una primera etapa (1), TP, P y S se alimentan en un extrusor (E) para formar una dispersión inicial, y a continuación se alimenta la dispersión inicial obtenida a partir del extrusor, en una segunda etapa (2), en el interior de un dispositivo de rotor-estator (RS) que comprende al menos una combinación de rotos-estator, y (3) se enfría la dispersión por debajo de T_g del copolímero de estireno-acrilonitrilo (TP) tras hacer pasar todos los rotores-estatores (RS) para obtener el poliol polimérico final, en el que el macrómero se define como una molécula que comprende uno o más dobles enlaces polimerizables y una o más colas de poliéter con terminación de hidroxilo.

Otros objetivos de la presente invención incluyen un poliol polimérico, que se puede obtener por medio del proceso de la invención, y un proceso para la producción de un poliuretano, que comprende hacer reaccionar al menos un poliol polimérico que se puede obtener por medio del proceso de la invención y opcionalmente al menos un poli(poliol de éter) adicional con al menos un di- o poliisocianato y opcionalmente un agente de soplado.

Como se ha mencionado anteriormente, un macrómero se define como una molécula que comprende uno o más dobles enlaces polimerizables y una o más colas de poliéter con terminación de hidroxilo. Se conocen diversos macrómeros y se han usado previamente para estabilizar los polioles poliméricos por medio de co-polimerización con uno o más monómeros etilénicamente insaturados (tales como, por ejemplo, estireno y acrilonitrilo). Debido a las similitudes en cuanto a composición química, la(s) cola(s) de poliéter favorece energéticamente la asociación con las moléculas de poliol en la fase continua en lugar de con el copolímero de estireno-acrilonitrilo. Las colas de poliéter se extienden en la fase continua, formando de este modo una capa de "cepillo" cerca de la interfaz de partícula-fluido que controla las fuerzas de van der Waals atractivas entre las partículas. Este fenómeno se conoce como estabilización estérica. Con el fin de formar una capa de cepillo que controle eficazmente las fuerzas de van der Waals, se deben cumplir varias condiciones. Las colas de poliéter deben ser similares en cuanto a composición química a la fase continua para que se puedan extender por completo en el interior de la fase continua y no adsorberse a las partículas. También, el cubrimiento superficial y el peso molecular deben ser suficientemente elevados para que la capa de cepillo superficial sea suficientemente gruesa para evitar la aglomeración de las partículas sólidas.

Se conoce un número de métodos para inducir insaturación reactiva en un poliol, formando de este modo un macrómero, en la técnica. La patente de Estados Unidos 6.013.731 muestra diversas técnicas, que incluyen la reacción de un poliol con isocianatos insaturados (tales como isocianatoetilmetacrilato (IEM) o metaisopropenil bencilisocianato de α,α-dimetilo (es decir, TMI) o reacción de un poliol con ácido maleico o anhídrido maleico, seguido de isomerización del enlace de maleato hasta el enlace de fumarato más reactivo. El documento EP 0.162.589 divulga un macrómero preparado por medio de transesterificación de un vinialcoxi silano con un poliol.

El documento EP 1 675 885 proporciona una definición de la expresión estabilizador preconformado:

Un estabilizador preconformado (PFS) es particularmente último para la preparación de un poliol polimérico que tiene baja viscosidad a un contenido elevado de sólidos. En los procesos de estabilizador preconformado, se hace reaccionar un macrómero con monómeros para formar un copolímero compuesto por macrómero y monómeros. Estos copolímeros que comprenden un macrómero y monómeros se denominan comúnmente estabilizadores preconformados (PFS). Las condiciones de reacción se pueden controlar de manera que una parte del copolímero precipite a partir de la disolución para formar un sólido. En muchas aplicaciones, se obtiene una dispersión que tiene un bajo contenido de sólidos (por ejemplo, de un 3 % a un 15 % en peso). Preferentemente, las condiciones de reacción se controlan de forma que el tamaño de partícula sea pequeño, permitiendo de este modo que las partículas funcionen como "partículas seminales" en la reacción del poliol polimérico.

Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 5.196.476 divulga una composición de estabilizador preconformado por medio de polimerización de un macrómero y uno o más monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres y un diluyente líquido en el que el estabilizador preconformado sea esencialmente insoluble. El documento EP 0.786.480 divulga un proceso para la preparación de un estabilizador preconformado por medio de polimerización, en presencia de un iniciador de radicales libres, de un 5 a un 40 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente e insaturados en presencia de un poliol líquido que comprende al menos un 30 % en peso (basado en el peso total del poliol) de un poliol acoplado que puede contener insaturación inducida. Estos estabilizadores preconformado se pueden usar para preparar polioles poliméricos que sean estables y tengan una distribución estrecha de tamaño de partícula. El poliol acoplado es necesario que logre un tamaño de partícula pequeño en el estabilizador preconformado, que preferentemente varía de 0,1 a 0,7 micrómetros. Las patentes de Estados Unidos 6.013.731 y 5.990.185 también divulgan composiciones de estabilizador preconformado que comprenden el producto de reacción de un poliol, un macrómero, al menos un monómero etilénicamente insaturado y un iniciador de la polimerización mediante radicales libres.

Se sabe que, las moléculas grandes y voluminosas son macrómeros eficaces debido que se puede usar menos material para estabilizar eléctricamente las partículas. Véase, por ejemplo, el documento EP 0786480. Hablando en general, esto se debe al hecho de que el polímero altamente ramificado tiene un volumen excluido considerablemente más grande que la molécula lineal (tal como, por ejemplo, un monol) y por tanto se requiere menos polímero ramificado. La patente de Estados Unidos 5.196.476 divulga que las funcionalidades 2 y mayores, y preferentemente 3 y mayores, resultan apropiadas para preparar macrómeros.

Los macrómeros basados en polioles multi-funcionales y que tienen múltiples sitios de insaturación reactiva se describen en la patente de Estados Unidos 5.196.476. Como se describe en la presente memoria, existe un límite superior para la concentración de insaturación cuando se preparan macrómeros por medio de la ruta de anhídrido maleico. Si la relación de moles de insaturación por mol de poliol es demasiado elevada, entonces existe mayor probabilidad de formación de especies que tengan más de un doble enlace por molécula. Típicamente, la patente '476 emplea de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 moles, y preferentemente de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,1 mole, del compuesto insaturado reactivo por cada mol del aducto de poliol alcoxilado.

Como se explicó anteriormente, los estabilizadores preconformado (PFS), en principio, se conocen en la técnica para procesos de formación de una dispersión por medio de polimerización por radicales. Sin embargo, los requisitos para los estabilizadores a usar en el proceso de emulsionado en masa fundida de la invención son diferentes (incluso aunque la fabricación de los estabilizadores sea similar).

El proceso de emulsionado en masa fundida de la invención implica únicamente la mezcla física de los componentes, en lugar de una reacción química. En los métodos convencionales (polimerización por radicales), se añaden PFS durante la polimerización por radicales. De este modo, los tiempos de permanencia son diferentes, y no tiene lugar polimerización por radicales adicional en el proceso de emulsionado en masa fundida.

Los estabilizadores usados (S) en el proceso de emulsionado en masa fundida de la invención normalmente tienen una viscosidad entre 1000 y 100000 mPas, preferentemente de 5000 a 80000 mPas a 25 ºC, determinado de acuerdo con DIN EN ISO 3219 a una tasa de cizalladura de 100 1/s.

Además, los estabilizadores usados (S) en el proceso de emulsionado en masa fundida de la invención normalmente tienen un número de OH de 1 a 100, preferiblemente de 1 a 50, incluso más preferentemente de 10 a 40 mg de KOH/g. El número de hidroxilo se determina, a menos que se indique lo contrario, de acuerdo con DIN 53240 de 2012 (DIN= "Deutsche Industrienorm", es decir, norma industrial alemana).

La viscosidad de los estabilizadores y polioles se determina, a menos que se indique lo contrario, a 25 ºC de acuerdo con DIN EN ISO 3219 de 1994 por medio de un viscosímetro rotatorio Rheotec RC20 usando el husillo CC 25 DIN (diámetro de husillo: 12,5 mm; diámetro interno del cilindro de medición: 13,56 mm) a una tasa de cizalladura de 100 1/s (en lugar de 50 /1s).

La distribución de tamaño de partícula de la dispersión se determina por medio de difracción láser estática usando un Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd) tras dilución de la muestra con isopropanol con el fin de obtener una concentración óptica apropiada para la medición. Para la dispersión de la muestra se usa un módulo de dispersión Hydro SM con una velocidad de agitador magnético de 2500 rpm. El cálculo de la distribución de tamaño de partícula se lleva a cabo por medio del Mastersizer 2000 usando la teoría de Fraunhofer.

El diámetro D10 ($x_{10,3}$) define el tamaño de partícula al cual un 10 por ciento del volumen de fase dispersa de las partículas es más pequeño. El diámetro D50 ($x_{50,3}$) define el tamaño de partícula al cual un 50 por ciento del volumen de fase dispersa de las partículas es más pequeño. El diámetro D90 ($x_{90,3}$) define el tamaño de partícula al cual un 90 por ciento del volumen de fase dispersa de las partículas es más pequeño. Una descripción más detallada se encuentra disponible en DIN ISO 9276-2, 2009.

En una realización, el estabilizador de la invención (S) comprende de un 10 a un 70 % en peso, preferentemente de un 30 a un 60 % en peso, más preferentemente de un 40 a un 55 % en peso, basado en la suma de todos los componentes, 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 P2, opcionalmente con un iniciador y/o un agente de transferencia de cadena, en el que el contenido de macrómero M del estabilizador (S) está entre un 35 y un 54 % en peso, basado en la suma de todos los componentes, y/o en el que el CSP de poliol tiene preferentemente una estructura de peine.

En otra realización, el estabilizador (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, opcionalmente con un iniciador seleccionado entre el grupo que consiste en iniciador azo e iniciadores de peróxido, y/o un agente de transferencia de cadena seleccionado entre el grupo que consiste en dodecano tiol, isopropanol y 2-butanol.

En otra realización, el estabilizador (S) consiste en uno o dos polioles P2, uno o dos polioles CSP que consisten en el producto de reacción de un macrómero M, estireno y acrilonitrilo en P2.

En otra realización, el macrómero M tiene un peso molecular promedio de 1000 a 50000 g/mol, preferentemente de 2000 a 30000 g/mol, más preferentemente de 3000 a 20000 g/mol.

En otra realización, el macrómero M tiene de 0,2 a 1,2 grupos polimerizables etilénicamente insaturados por molécula de promedio y/o de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula.

En otra realización, el macrómero M se obtiene haciendo reaccionar TMI con un poli(poliol de éter) PM, opcionalmente en presencia de un catalizador de ácido de Lewis.

En otra realización, el poli(poliol de éter) PM usado en la producción del macrómero M está seleccionado entre el grupo que consiste en poli(polioles de éter) con funcionalidad de tres a seis, preferentemente entre el grupo que consiste en glicerina, sorbitol y 1,1,1-trimetilol propano (TMP).

En otra realización, la relación de estireno con respecto a acrilonitrilo es mayor que 1:1, preferentemente mayor que 1:1,5, lo más preferentemente 1:2.

En otra realización, la viscosidad del estabilizador está entre 1000 y 100000 mPas, preferentemente de 5000 a 80000 mPas a 25 ºC, determinado de acuerdo con DIN EN ISO 3219 y a una tasa de cizalladura de 100 1/s.

En otra realización, el contenido total de estireno del estabilizador (S) está entre un 0,5-20 % en peso, preferentemente de un 4 a un 15 % en peso y/o el contenido total de acrilonitrilo del estabilizador (S) está entre un 0,5-15 % en peso, preferentemente de un 2 a un 7 % en peso y/o el contenido total de poliol P2 del estabilizador (S) está entre un 20-70 % en peso, preferentemente de 32 a 55 % en peso.

En otra realización, no se usa disolvente adicional en el estabilizador.

Procedimiento general para sintetizar un estabilizador:

Se define un macrómero como una molécula que comprende uno o más dobles enlaces polimerizables y uno o más dobles enlaces polimerizables y una o más cadenas de poliéter con terminación de hidroxilo. Se conoce un número de métodos en la técnica para inducir insaturación reactiva en un poliol. La síntesis de macrómero útil se describe en el documento WO2005/003200 (página 10, renglón 26). El macrómero A es un producto obtenido por medio de reacción de un poli(poliol de éter) trifuncional con meta-isopropenilbencilisocianato de 1,1-dimetilo (TMI). La viscosidad fue de 1440 mPas a 25 ºC y el valor de OH de 23 mg de KOH/g.

Se introdujo un poliol portador en un reactor, una parte del macrómero A, un agente de transferencia de cadena y se calentó a 125 ºC. Se añadieron una mezcla de poliol portador, iniciador, estireno, acrilonitrilo y macrómero A durante 100 minutos. Se agitó la mezcla de reacción durante otros 20 minutos a 125 ºC. Se evacuó posteriormente la mezcla a presión reducida durante 120 minutos a 125 ºC para retirar los monómeros residuales. El estabilizador obtenido se caracteriza y se usa sin purificación adicional.

Tabla 1

Experimento N.º	estireno en % en peso	Acrilonitrilo en % en peso.	Macrómero A en % en peso		Poliol portador	valor-OH en mg de KOH/g	Viscosidad en mPAs
1	7,8	4,2	50 (1531)		37	25,3	14990

Se obtuvieron las siguientes dispersiones mediante el uso de tipos de copolímero de estireno-acrilonitrilo comercialmente disponibles con diferentes composiciones de estireno y acrilonitrilo. Por ejemplo, se pueden usar los tipos Starex® de Samsung, tipos Luran® de Styrolution, tipos Lustran® de Ineos.

Configuración del extrusor, la dosificación del poliol, estabilizante, SAN (caudales, temperatura):

El extrusor de husillo gemelar usado tiene un L/D (relación de longitud y diámetro) de 42, y está dividido en un número de zonas de proceso, correspondiendo cada zona a un recipiente. El extrusor está compuesto por 10 recipientes más la cabeza de extrusor. Se alimenta en frío copolímero de acrilonitrilo y estireno con una tasa de estireno con respecto a acrilonitrilo de 65/35 al interior de un recipiente 1 bajo atmósfera de nitrógeno en forma granulada y por medio de una unidad de dosificación gravimétrica. La cizalladura y la transferencia de calor a través de los recipientes contribuyen a la fusión del polímero. Se dosifican Lupranol® 2095 y estabilizador, de forma individual, en la forma

líquida usando bombas de engranaje. Ambos se precalientan e inyectan en el extrusor a aproximadamente 180 ºC. Se inyecta el estabilizador en el recipiente de extrusor 3 y se puede dosificar el poliol en los recipientes 4 y 7. Ambos o cualquiera de los puntos de alimentación del poliol resultan posibles y están definidos por cada experimento en la tabla siguiente. La configuración de husillo se optimiza para fundir la corriente aguas arriba del polímero, mezclándola posteriormente con el estabilizador y finalmente emulsionando la mezcla en el poliol, mediante el uso elementos apropiados de amasado, mezcla avance y retroceso.

La salida del extrusor está conectada a un dispositivo de roto-estator por medio de una tubería caliente con una válvula de tres vías para la recogida de muestra. Se puede instalar un tanque de tampón entre el extrusor y el dispositivo de rotor-estator para desacoplar estos dos dispositivos y garantizar un grado de llenado constante del extrusor.

Se usó un dispositivo de rotor-estator "Process-Pilot" (IKA®-Werke,GmbH & Co. KG, Staufen, Alemania) para llevar a cabo los experimentos. La máquina estuvo equipada con tres combinaciones sucesivas de rotor-estator ("generadores"). Se montaron los rotores sobre el mismo eje y se accionaron con la misma velocidad rotacional. El generador 1 en la salida estuvo equipado con dientes gruesos, el generador 2 con dientes medios y el generador 3 con dientes finos. La velocidad circunferencial (velocidad en la punta) de los rotores es ajustables en un amplio intervalo hasta aproximadamente 41 m/s. Se alimentó el producto desde un tanque de tampón por medio de una bomba de engranajes. La temperatura del producto a la entrada del dispositivo de rotor-estator estuvo dentro del intervalo de 160 a 250 º, preferentemente de 180 ºC a 220 ºC. Se instala otra válvula de tres vías después del dispositivo de rotor y estator para la recogida de muestra. Opcionalmente, se puede instalar una columna de separación para retirar cualquier material residual. La solución se enfrió a 60 ºC.

Ejemplo 1

Se usa una receta compuesta por un 40 % en peso de SAN, un 15 % en peso de estabilizador 1 y un 45 % en peso de Lupranol® 2095. Se alimentó todo el SAN en el extrusor de la zona 1, se inyectó todo el estabilizador en el interior de la zona de extrusor 3 y se inyectó todo el Lupranol® en el interior de la zona 4. Los respectivos parámetros de procesado de extrusor tales como perfil de temperatura de recipiente, velocidad de rotación del husillo y rendimiento se pueden encontrar en la Tabla 2. La configuración de extrusor usada se representa esquemáticamente en la Figura 2. La muestra recogida tras el extrusor tiene un tamaño de partícula de D50= 8.955 µm, D90= 88.658 µm. La muestra recogida tras el dispositivo de rotor-estator tuvo un tamaño de partícula D50 = 2.089 µm, D90= 8.469.

La viscosidad de la muestra recogida tras el dispositivo de rotor y estator fue de 6837 mPas, determinada a 25 ºC de acuerdo con DIN EN ISO 3219 de 1994.

Este ejemplo muestra la influencia importante del dispositivo de rotor y estator con el fin de obtener partículas uniformes y pequeñas. Mediante el uso de un dispositivo de rotor-estator se podría reducir el tamaño de partícula D90 en un factor mayor de 10. La dosificación del poliol tras el PFS se observó que resultaba beneficiosa para la estabilización eficaz.

Ejemplo 2 (influencia del rotor estator y posición de dosificación):

Se usa una receta compuesta por un 40 % en peso de SAN, un 15 % en peso de estabilizador 1 y un 45 % en peso de Lupranol® 2095. Se alimentó todo el SAN en el extrusor en la zona 1, se inyectó todo el estabilizador en el interior de la zona de extrusor 3 y se inyectó Lupranol® 2095 en el interior de la zona de extrusor 7. Los respectivos parámetros de procesado de extrusor tales como perfil de temperatura de recipiente, velocidad de rotación del husillo y rendimiento se pueden encontrar en la Tabla 2. La configuración de extrusor usada se representa esquemáticamente en la Figura 2.

La muestra recogida tras el extrusor tiene un tamaño de partícula de D50= 5.455 µm, D90= 14.852 µm. La muestra recogida tras el dispositivo de rotor-estator tuvo un tamaño de partícula D50 = 1.410 µm, D90= 2.116.

La viscosidad de la muestra recogida tras el dispositivo de rotor y estator fue de 10266 mPas, determinada a 25 ºC de acuerdo con DIN EN ISO 3219 de 1994.

Receta & Parámetros

Velocidad de cavitron:	265 Hz
Temperatura de enfriamiento:	60 °C

Este ejemplo muestra una vez más la influencia importante del dispositivo de rotor y estator con el fin de obtener partículas uniformes y pequeñas. La alteración de la posición de dosificación del poliol portador se traduce en una disminución significativa del tamaño de partícula. La dosificación del poliol en una etapa posterior (zona 7 en lugar de zona 4) del extrusor puede ser importante para obtener partículas pequeñas. Esta diferencia se aprecia después del

extrusor, en comparación con el ejemplo 1 y posteriormente después del dispositivo de rotor-estator. Mediante la dosificación de Lupranol® 2095 en una etapa posterior en el extrusor, se podría reducir el tamaño de partícula D90 en un factor de 6, en comparación con el ejemplo 1 y mediante el uso del dispositivo de rotor-estator, se podría reducir el tamaño de partícula D90 de nuevo en un factor de 7.

Ejemplo 3 (dosificación de poliol separada)

La muestra recogida tras el dispositivo de rotor-estator tuvo un tamaño de partícula D50 = 1.343 µm, D90= 1.949.

La viscosidad de la muestra recogida tras el dispositivo de rotor y estator fue de 7145 mPas, determinada a 25 ºC de acuerdo con DIN EN ISO 3219 de 1994.

Receta & Parámetros

Velocidad de cavitron:	265 Hz
Temperatura de enfriamiento:	60 °C

Se usó una receta compuesta por un 41 % en peso de SAN, un 12 % en peso de estabilizador 1 y un 47 % en peso de Lupranol® 2095. Se alimentó todo el SAN en el extrusor en la zona 1, se inyectó todo el estabilizador en el interior de la zona 3. Se separó la dosificación de Lupranol® 2095 entre las zonas de extrusor 4 y 7 con un 30 % en peso y un 17 % en peso, respectivamente. Los respectivos parámetros de procesado de extrusor tales como perfil de temperatura de recipiente, velocidad de rotación del husillo y rendimiento se pueden encontrar en la Tabla 2. La configuración de extrusor usada se representa esquemáticamente en la Figura 2.

El presente ejemplo muestra que la dosificación del poliol se puede separar en partes diferentes del extrusor, en este caso con una disminución de la distribución de tamaño de partícula. Como se ha mencionado anteriormente, es importante que el poliol se dosifique después del estabilizador. Mediante el uso de la dosificación de poliol separada, se podría reducir el tamaño de partícula D90 en un 9 %, en comparación con el ejemplo 2.

Se han añadido algunas figuras para ilustrar algunos aspectos de la presente invención.

La Figura 1 muestra una configuración a modo de ejemplo de dispositivos del proceso de la invención. Opcionalmente, se usa una columna de separación para retirar los componentes volátiles residuales, tales como estireno y acrilonitrilo. En una realización preferida del proceso de la invención, se usa al menos una columna de separación. De este modo, se puede reducir la cantidad de estireno residual a niveles por debajo de 20 ppm y la cantidad de acrilonitrilo por debajo de 5 ppm. Opcionalmente, se puede instalar al menos un filtro.

La Figura 2 muestra una realización preferida del proceso de la invención, en la que en primer lugar, se añade SAN al extrusor (E) al interior de la primera zona de proceso, y posteriormente, o a continuación, se añaden el estabilizador (S) y el poliol (P) sucesivamente en zonas de proceso por separado del extrusor (E).

Tabla 2 - Parámetros de proceso usados en la etapa de extrusión para los ejemplos anteriores.

(GK 3496-024-01: ejemplo 1; GK 3496-024-02: ejemplo 2; GK 3496-030.01: ejemplo 3)																
Número de experimento	Temperatura del conjunto de recipientes											RPM	Rendimiento Polímero Zona 1	Rendimiento Estabilizador Zona 3	Rendimiento Poliol Zona 4	Rendimiento Poliol Zona 7
	Zona 1 [°C]	Zona 2 [°C]	Zona 3 [°C]	Zona 4 [°C]	Zona 5 [°C]	Zona 6 [°C]	Zona 7 [°C]	Zona 8 [°C]	Zona 9 [°C]	Zona 10 [°C]	Cabecera zona 11 [°C]	[min^{-1}]	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]
GK3496-024-01	30	230	210	210	190	190	190	190	190	190	190	500	2,4	0,9	2,7	
GK3496-024-02	30	230	210	210	190	190	190	190	190	190	190	500	2,4	0,9		2,7
GK3496-030-01	30	230	210	210	190	190	190	190	190	190	190	500	4.920	1,44	3,60	2.040

ES 2 818 108 T3

Se puede usar el poliol polimérico obtenible por medio del proceso de la invención para la producción de poliuretanos, en particular para espumas de poliuretano flexibles.

Los polioles poliméricos preparados de acuerdo con la presente invención se pueden hacer reaccionar con poliisocianato. Los poliisocianatos pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos. Entre ellos, se prefieren los poliisocianatos aromáticos. Los ejemplos de isocianatos aromáticos apropiados incluyen isómeros 2,4´-, 2,6 de diisocianato de tolueno (TDI), isómeros 4,4´-, 2,4´ y 2,2´ de diisocianato de difenilmetano (MDI) o mezclas de los mismos. Opcionalmente, también se puede usar un agente de soplado.

Se pueden usar los polioles poliméricos que se obtienen por medio del proceso de la invención en una diversidad de aplicaciones. Entre otras, se pueden usar en la producción de espumas de poliuretano (PU), tales como espumas microcelulares, espumas flexibles, espumas flexibles conformadas, espumas viscoelásticas, espumas rígidas para aplicaciones de construcción o aislamiento, o elastómeros PU, poliuretanos termoplásticos (TPU), revestimientos PU, sellantes PU, adhesivos PU, tensioactivos, lubricantes, dispersantes, agentes licuantes concretos como materiales de partida o seminales para la producción de polioles poliméricos, como materiales de partida o seminales para dispersiones poliméricas acuosas, como material de partida o seminal

En una realización, los polioles poliméricos que se pueden obtener por medio del proceso de la invención se usan para la producción de espumas de poliuretano flexibles. Las aplicaciones preferidas de las espumas de poliuretano incluyen aplicaciones para calzado y aplicaciones para el sector de automóvil y mobiliario, por ejemplo, asientos para vehículos.

REIVINDICACIONES

1. Proceso continuo para la preparación de 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 estabilizador (S), que comprende de un 10 a un 70 % en peso, preferentemente de un 30 a un 60 % en peso, más preferentemente de un 40 a un 55 % en peso, basado en la suma de todos los componentes, 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 P2, opcionalmente con un iniciador y/o un agente de transferencia de cadena, en el que el contenido de macrómero M del estabilizador (S) está entre un 30-70 % en peso, preferentemente de 35 a un 54 % en peso, basado en la suma de todos los componentes, y/o en el que el CSP de poliol tiene preferentemente una estructura de peine, y en el que, en una primera etapa (1), TP, P y S se alimentan en un extrusor (E) para formar una dispersión inicial, y a continuación se alimenta la dispersión inicial obtenida a partir del extrusor, en una segunda etapa (2), en el interior de un dispositivo de rotor-estator (RS) que comprende al menos una combinación de rotos-estator, y (3) se enfría la dispersión por debajo de T_g del copolímero de estireno-acrilonitrilo (TP) tras hacer pasar todos los rotores-estatores (RS) para obtener el poliol polimérico final, en el que el macrómero se define como una molécula que comprende uno o más dobles enlaces polimerizables y una o más colas de poliéter con terminación de hidroxilo.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el extrusor (E) está dividido en al menos dos, preferentemente al menos tres zonas de proceso por separado, más preferentemente al menos cuatro zonas de proceso por separado y una cabeza de extrusor.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que TP se alimenta al interior de la primera zona de proceso Z1 del extrusor E, S se alimenta en la segunda zona de proceso Z2 o una zona de proceso posterior, y P se alimenta al interior de una de las zonas de proceso tras la zona de proceso de adición de S, en el que los términos "primero " y "segundo" hacen referencia a la dirección de flujo de la mezcla de reacción en el extrusor E.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que existe al menos una zona de proceso del extrusor E sin adición de los componentes entre la adición del estabilizador S y la adición del poliol P.

5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que P se alimenta al interior de al menos dos zonas de proceso diferentes del extrusor E.

6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el extrusor (E) se opera a una temperatura de recipiente dentro del intervalo de entre 160 º a 250 ºC, preferentemente de 180 º a 210 ºC en al menos una de las zonas de proceso, preferentemente en todas las zonas de proceso menos la primera.

7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el extrusor (E) tiene una velocidad de rotación dentro del intervalo de 400 a 1200 rpm, preferentemente de 500 a 900 rpm.

8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se usa una columna de separación o recipiente de separación tras el dispositivo de rotor-estator para retirar el material volátil.

9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que al menos uno, preferentemente todos los dispositivos de rotor-estator de al menos un nivel (RS) se operan a una temperatura de conjunto dentro del intervalo de entre 160 º y 250 ºC, preferentemente de 180 °C a 220 °C.

10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que al menos uno, preferentemente todos los dispositivos de rotor-estator (RS) tienen una velocidad circunferencial dentro del intervalo de 10 a 60 s^{-1}, preferiblemente de 20 a 50 s^{-1}.

11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que al menos uno, preferentemente todos los dispositivos de rotor-estator comprenden al menos dos, preferentemente al menos tres combinaciones de rotor-estator.

12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las combinaciones individuales de rotor-estator tienen diferentes dientes, en el que preferentemente, la primera combinación de rotor-estator tiene dientes gruesos, y la siguiente combinación de rotor-estator en la dirección de flujo tiene dientes finos medios, y la tercera combinación de rotor-estator en la dirección de flujo tiene dientes finos.

13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que se añade el poliol (P) al extrusor (E) a una temperatura por encima de 100 ºC, preferentemente por encima de 150 ºC.

14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el estabilizador (S) se añade al extrusor (E) a una temperatura por encima de 100 ºC, preferentemente por encima de 150 ºC.

15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el poliol (P) es líquido a temperatura ambiente.

16. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el poliol (P) está seleccionado entre el grupo de polioles usado para aplicaciones de espuma en bloque y polioles usados para aplicaciones de espuma moldeada.

17. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el poliol (P) tiene un valor promedio de OH entre 20 y 300 mg de KOH/g, preferentemente entre 25 y 100 mg de KOH/g.

18. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el poliol (P) tiene una funcionalidad promedio entre 2 y 6, preferentemente entre 2,5 y 4.

19. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el producto tiene un tamaño promedio de partícula D50 por debajo de 25 µm, preferentemente por debajo de 10 µm, lo más preferentemente por debajo de 5 µm, tal y como viene determinado por medio de difracción de láser estática.

20. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que el poliol P2 presente en el estabilizador S está seleccionado entre poli(polioles de éter) (PEOLs), preferentemente a partir del grupo que consiste en PEOLs con un peso molecular entre 1000 y 6000 g/mol, más preferentemente seleccionado entre el grupo que consiste en PEOLs con un peso molecular entre 2000 y 5000 g/mol.

21. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que macrómero M presente en el estabilizador S tiene un peso molecular promedio de 1000 a 50000 g/mol, preferentemente de 2000 a 30000 g/mol, más preferentemente de 3000 a 20000 g/mol.

22. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que el macrómero M presente en el estabilizador S se obtiene por medio de reacción de meta isopropenil bencil isocianato de 1,1-dimetil (TMI) con un poli(poliol de éter) PM, seleccionado entre el grupo que consiste en poli(polioles de éter) con funcionalidad de tres a seis, preferentemente entre el grupo que consiste en glicerina, sorbitol y 1,1,1-trimetilol propano (TMP), opcionalmente en presencia de un catalizador de ácido de Lewis.

23. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que la relación de estireno con respecto a acrilonitrilo en el CSP de poliol presente en el estabilizador S es mayor que 1:1, preferentemente mayor que 1:1,5, lo más preferentemente 1:2.

24. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en el que el agente de transferencia de cadena opcionalmente usado en la producción del estabilizador S está seleccionado entre el grupo que consiste en dodecano tiol, isopropanol y 2-butanol y/o el iniciador opcionalmente usado en la producción del estabilizador S está seleccionado entre el grupo que consiste en azoisobutiro nitrilo (AIBN) y 2,2´-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo.

25. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en el que la relación de estireno con respecto a acrilonitrilo en el copolímero de estireno-acrilonitrilo (TP) es mayor que 1:1, preferentemente mayor que 1:1,5, lo más preferentemente 1:2.

26. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, en el que la dispersión se enfría por debajo de Tg del copolímero termoplástico de estireno-acrilonitrilo (TP) con un intervalo de tiempo máximo de cuatro horas tras pasar todos los dispositivos de rotor-estator (RS), preferentemente en un intervalo de tiempo máximo de dos horas, más preferentemente de una hora.

27. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, en el que la dispersión se enfría a una temperatura igual o menor que 60 ºC, preferentemente por debajo de 50 °C, en un intervalo de tiempo máximo de cuatro horas después de pasar todos los dispositivos de rotor-estator (RS), preferentemente en un intervalo de tiempo máximo de dos horas, más preferentemente de una hora.

28. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, en el que el poliol polimérico tiene una distribución de tamaño de partícula monomodal, bimodal o multimodal, preferentemente una distribución monomodal.

29. Poliol polimérico, que se puede obtener mediante el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28.

30. Proceso para la producción de un poliuretano, que comprende hacer reaccionar al menos un poliol polimérico que se puede obtener por medio del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 y opcionalmente al

menos un poli(poliol de éter) adicional con al menos un poliisocianato de diol y opcionalmente un agente de soplado.

Figura 1/2

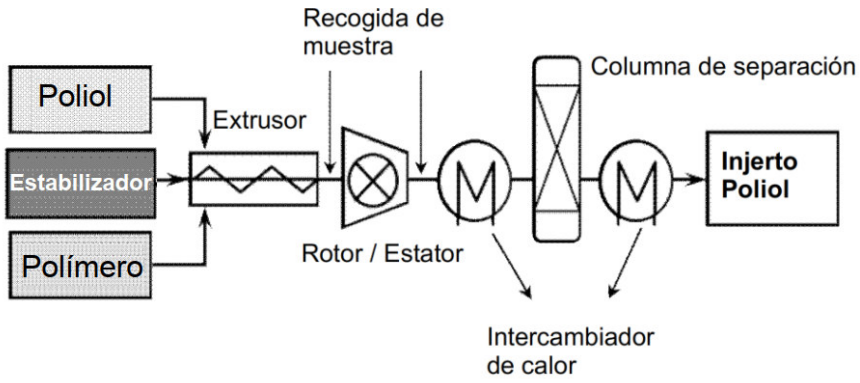
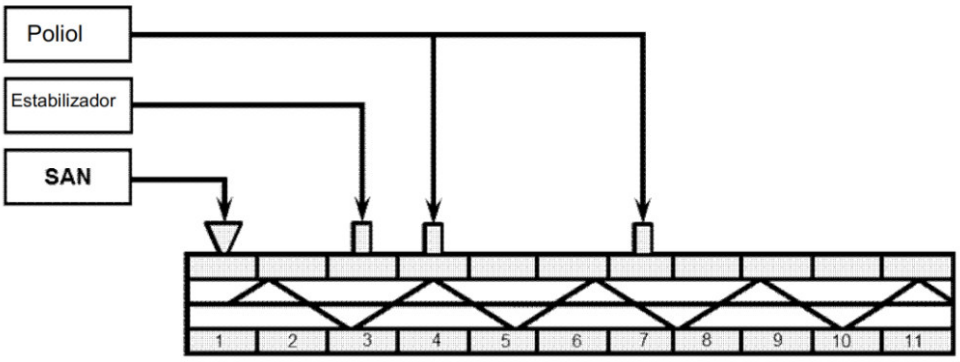


Figura 2/2

Representación esquemática de configuración de extrusor y posiciones de dosificación para cada uno de los componentes tal y como se usa en los ejemplos anteriores. Los números 1 a 10 representan los recipientes del extrusor (zonas de proceso) y 11 la cabeza de extrusor.