

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 345**

51 Int. Cl.:
C08J 3/03 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05006942 .6**
96 Fecha de presentación: **30.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1584641**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.10.2005**

54 Título: **Procedimiento para la preparación continua de una dispersión acuosa de poliuretano**

30 Prioridad:
08.04.2004 DE 102004017436

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.11.2012

73 Titular/es:
BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen , DE

72 Inventor/es:
GERTZMANN, ROLF;
KLINKSIEK, BERND;
OBENDORF, LARS y
IRLE, CHRISTOPH, DR.

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 390 345 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

Procedimiento para la preparación continua de una dispersión acuosa de poliuretano

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación continua de dispersiones acuosas de poliuretano, a base de poli-isocianatos alifáticos y/o aromáticos.

5 Para la preparación técnica a gran escala de dispersiones acuosas de poliuretano se conocen por el estado de la técnica principalmente dos procesos discontinuos: el proceso de la acetona y el procedimiento mixto de prepolímeros. La preparación de dispersiones a base de poli-isocianatos alifáticos resulta relativamente sencilla con ambos procesos debido a la moderada actividad de los poli-isocianatos alifáticos. La preparación de dispersiones a base de poli-isocianatos aromáticos se realiza por lo general de acuerdo con el proceso de la acetona o el
10 procedimiento de la cetimina, ya que ambos procesos impiden una formación excesiva de espuma en la fase de dispersión, provocada por la reacción isocianato-agua. En el documento WO 81/02894 se describe otra vía para obtener dispersiones a base de poli-isocianatos (PIC) aromáticos. Los grupos PIC reactivos se convierten con un medio de bloqueo que se puede volver a disociar, de modo que no tiene lugar la formación de espuma o lo tiene solo en una medida subordinada. El inconveniente del procedimiento, igual que en el procedimiento de la cetimina, es por
15 una parte la fase adicional de bloqueo así como el medio de bloqueo de bajo peso molecular que permanece en el sistema o que se ha de eliminar adicionalmente.

En el documento EP-A 0 220 000 se describe la preparación de dispersiones aromáticas según el procedimiento de mezcla de prepolímeros. Ahora bien, los ejemplos muestran que siempre se requiere en el proceso de preparación un emulgente exterior que queda después en los revestimientos que se preparan con las dispersiones, y que
20 entraña los inconvenientes que conoce el especialista. Además, la neutralización del prepolímero tiene lugar de forma indirecta, es decir que la amina terciaria necesaria para la neutralización de los grupos carboxilos se añade a la presentación de agua. Una neutralización directa da lugar en este caso a una disminución fuerte del NCO del prepolímero, muy por debajo del contenido teórico de NCO. Además de esto, apenas es posible efectuar la sustitución de la hidracina empleada como amina de programación de las cadenas, por otras aminas que sean reactivas frente a los isocianatos. Por último, las dispersiones obtenidas de acuerdo con el documento EP-A- 220
25 000 tienen solamente un contenido de sustancia sólida de un 30% en peso.

Para la preparación continua de dispersiones acuosas de poliuretano se conoce por ejemplo un procedimiento por el documento WO 98/41552. En este procedimiento se preparan dispersiones sirviéndose de aparatos dispersores de accionamiento mecánico, y por lo tanto propensos a averías, y por lo general mediante la adición de emulgentes
30 exteriores.

El documento EP-A 0 303 907 también describe un procedimiento continuo en el que se preparan dispersiones acuosas de poliuretano. El procedimiento preferido prevé la adición dosificada de agua a alta velocidad dentro del prepolímero de mayor viscosidad, homogeneizándose la mezcla no-homogénea en un tubo mezclador, o se dispersa el (pre-)polímero. El inconveniente de este procedimiento que de por sí es muy ventajoso es el paulatino
35 empeoramiento de la vida útil del sistema al tratar prepolímeros de alta viscosidad.

El documento EP0805171 A1 se refiere a un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano donde como fase precursora se incorporan a la mezcla los componentes modificados hidrófilamente de polioliol y poli-isocianato, mediante intensa agitación, efectuándose a continuación una dispersión fina en un dispersor de chorro a alta presión.

40 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación continua de dispersiones acuosas alifáticas y aromáticas de poliuretano que no tenga los inconvenientes citados. El procedimiento deberá permitir especialmente preparar también dispersiones de poliuretano a base de poli-isocianatos aromáticos así como tratar prepolímeros de alta viscosidad. El procedimiento se deberá caracterizar además por un largo tiempo útil, del orden de magnitud de diez horas y superior.

45 El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación continua de una dispersión acuosa de poliuretano, por lo menos a base de un poli-isocianato alifático y/o aromático, caracterizado por los pasos siguientes:

- a) Preparación de una emulsión acuosa previa mediante la mezcla de un prepolímero de poliuretano que contenga grupos hidrófilos y/o potencialmente hidrófilos, con agua, en una tobera mezcladora, para lo cual se incorpora el prepolímero de poliuretano en el agua a través de una tobera.
- 50 b) Formación de una emulsión mediante la homogeneización de la emulsión previa del paso a) en una tobera de homogeneización de varias etapas.

Los productos de partida para el procedimiento conforme a la invención para la preparación continua de dispersiones acuosas de poliuretano son prepolímeros de poliuretano. La preparación de prepolímeros de poliuretano que contengan disolvente o estén exentos de disolvente, tal como son adecuados para el procedimiento
55 objeto de la invención, tiene lugar de acuerdo con un procedimiento conocido por el estado de la técnica. Hay diversos procedimientos que se describen detalladamente en el estado de la técnica. A título de ejemplo se puede

mencionar el procedimiento descrito en el documento EP-A 0 304 718. La preparación de un prepolímero de poliuretano sin embargo no se limita al procedimiento descrito en el documento EP-A 0 304 718.

Para la preparación de los prepolímeros se presenta con frecuencia en el reactor un exceso molar de di-isocianato, que a continuación se combina con los dioles y polioles que contienen átomos activos de agua, en presencia o en ausencia de disolventes. En la mezcla de polioles que por lo general consiste en di-, tri- o polioles de alto peso molecular (400 a 6000 g/mol) y de bajo peso molecular (62 a 400 g/mol), se encuentran también compuestos hidrófilos iónicos y/o no-iónicos y/o hidrofílicos que presentan cuerpos reactivos frente a los grupos isocianato. Estos se ocupan de la dispersabilidad del polímero. La reacción se lleva a cabo por lo general a temperaturas de 40 a 120°C, hasta alcanzar un contenido constante de NCO. Para acelerar la reacción NCO-OH se pueden emplear también los catalizadores usuales en la química del poliuretano. La conversión de los grupos potencialmente hidrófilos a hidrófilos que provocan la dispersabilidad en agua tiene lugar por lo general mediante la adición de compuestos adecuados (por ejemplo bases en el caso de prepolímeros funcionales del ácido carbónico, o ácidos o componentes que provoquen la cuaternización en el caso de grupos amino terciarios que contengan prepolímeros), antes o después de que se haya estabilizado el contenido de NCO.

La conversión de los componentes hidrofílicos a la forma hidrófila, por ejemplo sirviéndose de una amina de neutralización, puede efectuarse tanto en una vasija de reacción para la preparación del prepolímero como también en línea durante el procedimiento continuo conforme a la invención. Si este paso se da en línea, puede efectuarse, bien antes de la mezcla del prepolímero con agua o durante la preparación de la emulsión previa según el paso a) del procedimiento conforme a la invención, para lo cual se añade en cantidad suficiente al agua (denominada también agua de dispersión) el grupo que provoca la salinización.

El prepolímero se convierte, preferentemente antes de la preparación de la emulsión acuosa previa según el paso (a), en una tobera mezcladora de forma continua con por lo menos un componente que provoca la salinización de los grupos potencialmente iónicos.

De acuerdo con el procedimiento conforme a la invención se pueden emplear o bien poli-isocianatos alifáticos o aromáticos, o mezclas de poli-isocianatos alifáticos y aromáticos.

Como poli-isocianatos alifáticos se prefieren para la preparación del prepolímero de poliuretano los di-isocianatos de fórmula $R^1(NCO)_2$, correspondiendo R^1 a un resto de hidrocarburo alifático con 4 a 12 átomos de carbono o a un resto de hidrocarburo cicloalifático con 6 a 15 átomos de carbono, o a un resto de hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Como ejemplos de esta clase de di-isocianatos preferidos se citan el tetrametilendi-isocianato, el hexametilendi-isocianato, el $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra-metilo-m- ó p-xililendi-isocianato; el 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondi-isocianato), y el 4,4'-di-isocianatodieciclohexilmetano así como mezclas de los di-isocianatos citados.

Como poli-isocianatos aromáticos para la preparación del prepolímero se emplean di-isocianatos de fórmula $R^2(NCO)_2$, representados R^2 un resto de hidrocarburo aromático de 6 a 15 átomos de carbón. Ejemplos de esta clase de di-isocianatos preferidos son el 4,4'-di-isocianatodifenilmetano, el 2,4'-di-isocianatodifenilmetano, el 2,4-di-isocianatotoluol, el 2,6-di-isocianatotoluol o mezclas de estos di-isocianatos.

Como polioles de peso molecular superior con un peso molecular de 400 a 6000 se emplean los componentes utilizados generalmente para la preparación de poliuretanos. Presentan una funcionalidad OH de 1,8 a 5, preferentemente de 1,9 a 3, y muy preferentemente de 1,93 a 2,0. Se trata por ejemplo de poliéster, poliéter, policarbonatos, poliéstercarbonatos, poliacetales, poliolefinos, poliácridatos y polisiloxanos. Preferentemente se emplean α,ω -dioles de poliésteres, poliéteres a base de óxido de propileno o de tetrahidrofurano, poliéstercarbonatos y policarbonatos.

Los dioles de cadena corta y polioles adecuados son los que tienen un peso molecular inferior a 400. Como dioles se emplean los dioles usuales en la química del poliuretano, tales como por ejemplo etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 2,4-dimetilpentanodiol, 2-etil-3-propil-1,5-pentanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol, ciclohexanodimetanol o mezclas de esta clase de dioles. Eventualmente se pueden añadir también polioles de cadena corta tales como por ejemplo trimetilolpropano, glicerina, hexanotriol, pentaeritrit y N,N',N''-tris-(2-hidroxietil)-isocianurato, en unas cantidades tales que el prepolímero se pueda seguir agitando.

Los compuestos iónicos o potencialmente iónicos adecuados y los compuestos no iónicos son aquellos que presentan por lo menos un grupo reactivo frente a los grupos NCO. Son compuestos adecuados por ejemplo los ácidos mono- y dihidroxicarbónico, los ácidos mono- y diaminocarbónico, los ácidos mono- y dihidroxidosulfónico, los ácidos mono- y diaminosulfónicos así como los ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o los ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, como por ejemplo el ácido dimetilolpropiónico o el ácido dimetilolbutánico, ácido hidroxipivalínico, N-(2-aminoetil)- β -alanina, el ácido 2-(2-amino-etilamino)-etansulfónico, el ácido etilendiamin-propil- o etilendiaminobutilsulfónico, el ácido 1,2- ó 1,3-propilendiamin- β -etilsulfónico, lisina ó 3,5-ácido diaminobenzoico. También son adecuados el medio de hidrofílicación conforme al ejemplo 1 del documento EP-A 0 916 647 y sus sales alcalinas y/o amónicas, el aducto de bisulfito sódico en buten-2-diol-1,4, poliétersulfonato, el aducto

ES 2 390 345 T3

propoxilizado de 2-butendiol y NaHSO_3 (por ejemplo en el documento DE-A 24 46 440, página 5-9, fórmulas I-III) así como los módulos convertibles en grupos catiónicos tales como la N-metil-dietanolamina.

5 Como componente de hidrofiliación pueden emplearse compuestos hidrófilos no iónicos, por ejemplo polioxialquilenéter con por lo menos un grupo hidroxilo- o amino, bien en forma parcial o por sí solos. Estos poliéteres contienen una proporción del 30% en peso al 100% en peso de elementos constituyentes derivados del óxido de etileno.

10 Los prepolímeros que presentan grupos potencialmente iónicos se convierten a la forma iónica antes de la preparación de la emulsión previa según el paso a), mediante la reacción con un componente adecuado. Los prepolímeros con grupos de ácido carbónico o de ácido sulfónico se convierten en grupos iónicos solubles en agua mediante la adición de compuestos básicos. Los grupos amino se convierten en grupos iónicos solubles en agua mediante protonización/cuaternización. Si el prepolímero presenta una cantidad suficiente de cadenas de polietileno óxido o de grupos sulfonato, entonces eventualmente puede formarse una resina dispersable sin requerir otros aditivos, en el caso de que no exista ninguna hidrofiliación mixta con los componentes arriba citados.

15 La neutralización de los grupos ácidos tiene lugar mediante aminas terciarias inertes frente a los grupos isocianato, que durante el posterior endurecimiento pueden abandonar la película en su totalidad o en parte. Como ejemplos de tales compuestos están el amoníaco, el carbonato de amonio o el hidrogenocarbonato de amonio, la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la di-isopropiletilamina. Con menor preferencia pueden emplearse también aminas que contengan grupos reactivos frente a los isocianatos, como por ejemplo dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, que ya no abandonan la película al adherirse a la matriz del polímero. Además de esto pueden considerarse con menor preferencia también hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos o los carbonatos correspondientes.

20 En el caso de grupos catiónicos se emplean el éter dimetilico del ácido sulfúrico, el ácido fosfórico o el ácido succínico. Además de esto se pueden emplear también medios de cuaternización tales como por ejemplo 1,4 diclorobuteno. La conversión de los grupos potencialmente iónicos a la forma iónica se realiza preferentemente en una tobera mezcladora, pero en el caso de prepolímeros de NCO también puede efectuarse en masa a base de poliisocianatos alifáticos.

25 La preparación de la emulsión acuosa previa según el paso a) tiene lugar en una tobera mezcladora. Como toberas mezcladoras se pueden emplear por ejemplo toberas de chorro liso, toberas hendidas, toberas de intersticio anular, toberas de ranura anular, toberas de orificios o toberas de contrachorro. Preferentemente se emplea una tobera mezcladora que funcione de modo análogo a la pre-emulsificación en el dispersor de chorro conocido por el documento DE195 10 651 A. Eventualmente se acondiciona la temperatura de la acometida del polímero.

30 La preparación de la emulsión previa según el paso a) mediante una tobera mezcladora se efectúa a una diferencia de presión de 0,1 a 100 bar, preferentemente de 0,2 a 50 bar, muy preferentemente de 0,5 a 20 bar.

35 Para la preparación de la emulsión acuosa previa según el paso a) se añade tal cantidad de agua que se forma una emulsión de aceite en agua. La proporción de prepolímero de poliuretano a agua es preferentemente de 70 : 30 a 20 : 80 partes en peso, preferentemente 66 : 34 a 30 : 70 partes en peso y muy preferentemente de 50 : 50 a 35 : 65 partes en peso.

40 De acuerdo con el paso a), el prepolímero de poliuretano se introduce en el agua a través de una tobera. Esto tiene la ventaja de obtener unos tiempos útiles mayores en comparación con la forma de proceder inversa en la que se introduce el agua en el prepolímero de poliuretano a través de una tobera.

45 En una forma de realización preferente del procedimiento, la temperatura del prepolímero es de 10°C a 100°C, preferentemente de 15°C a 80°C y muy preferentemente de 20°C a 70°C. La temperatura del agua de dispersión es de 5°C a 95°C, preferentemente de 10°C a 85°C y muy preferentemente de 20°C a 60°C. De acuerdo con la temperatura de tratamiento del polímero resulta la viscosidad de la resina, que es de 500 a 100.000 mPa.s, preferentemente de 1000 a 70.000 mPa.s y muy preferentemente de 2000 a 40.000 mPa.s.

50 De acuerdo con el paso b) del procedimiento conforme a la invención se prepara una emulsión mediante la homogeneización de la emulsión previa de a). La homogeneización se lleva a cabo en una tobera homogeneizadora de varias etapas. Preferentemente se emplean de 2 a 20 etapas, muy preferentemente de 3 a 15 etapas. Como toberas de homogeneización se pueden emplear por ejemplo toberas planas, toberas dentadas, toberas de canto de cuchillo o dispersores de contrachorro. Preferentemente se emplea como tobera de homogeneización un dispersor de chorro. Como dispersor de chorro se puede emplear por ejemplo el dispersor de chorro conocido por el documento DE 195 10 651 A.

55 La preparación de la emulsión a partir de la emulsión previa mediante homogeneización según el paso b) empleando una tobera de homogeneización de varias etapas tiene lugar a una diferencia de presión de 1 a 200 bar, preferentemente de 3 a 100 bar, muy preferentemente de 5 a 60 bar, refiriéndose la diferencia de presión a la totalidad de todas las etapas de la tobera de homogeneización de varias etapas.

En una forma de realización preferente del procedimiento conforme a la invención se hace reaccionar en un paso adicional c) la emulsión preparada según b) que contiene grupos NCO, al menos en parte con por lo menos una amina reactiva frente a grupos isocianato. Para ello se dimensiona la cantidad de amina de tal modo que resulte un grado de prolongación de la cadena del 40 al 125%, preferentemente del 50 al 100%, y muy preferentemente del 60 al 90%. Para ello son aminas adecuadas: las sustancias mono-, di-, tri- y/o tetra-aminofuncionales, así como los aminoalcoholes dentro de un campo de peso molecular hasta 400, por ejemplo etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,3-, 1,4- y 1,6-diaminohexano, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, 1-amino-3, 3,5-trimetil-5-aminoetil-ciclohexano (IPDA), 4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 2,4- y 2,6-diamino-1-metil-ciclohexano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diecilohexilmetano, 1,4-bis-(2-amino-prop-2-il)-ciclohexano, las poliaminas tales como etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, las mezclas de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metil-pentametildiamina, dietilen-triamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y 1,4-xililendiamina y 4,4-diaminodiecilohexilmetano, aminoetanol, dietanolamina o mezclas de estos compuestos. Como diaminas en el sentido de invención se pueden emplear también la hidracina, el hidrato de hidracina o la hidracina sustituida, como por ejemplo N-metilhidracina, N,N'-dimetil-hidracina y sus homólogos así como hidrácidos ácidos, ácido adipínico, ácido β -metiladipínico, ácido sebacínico, ácido hidracrílico y ácido tereftálico, semicarbácido-alquilenhidracidas, tales como por ejemplo hidracida del ácido β -semicarbácido-propion-a (por ejemplo documento DE-A 17 70 591), semicarbácidoalquilen-carbaciéster, tal como por ejemplo 2-semicarbácidoetilencarbaciéster (por ejemplo documento DE-A 19 18 504) o también aminosemicarbácido-carbonato (por ejemplo documento DE-A 19 02 931). También es posible el empleo proporcional de aminas multifuncionales que no presenten otros grupos reactivos frente a grupos NCO, tales como por ejemplo butilamino y sus homólogos superiores.

En otra forma de realización se puede renunciar también a la adición de un medio para la prolongación de la cadena, de modo que la prolongación de la cadena se provoca exclusivamente por medio de agua.

La conversión con la amina según el paso c) puede efectuarse bien de modo discontinuo en una vasija de reacción independiente o también de modo continuo, por ejemplo en una tobera mezcladora. Se prefiere la conversión continua en una tobera mezcladora. Como toberas mezcladoras se pueden emplear por ejemplo toberas de chorro liso, toberas de intersticio, toberas de intersticio anular, toberas de ranura anular, toberas de orificios, o toberas de contrachorro. Preferentemente se emplea una tobera mezcladora que funcione de modo análogo a la pre-emulsión en el dispersor de chorro conocido por el documento DE 195 10 651 A.

Las dispersiones acuosas de poliuretano preparadas de acuerdo con el procedimiento conforme a la invención presentan un tamaño medio de partículas de 25 a 600 nm, preferentemente de 30 a 300 nm, muy preferentemente de 35 a 250 nm. El contenido de cuerpos sólidos de las dispersiones de poliuretano está dentro de un campo de 30 al 65% en peso, preferentemente del 35 al 60% en peso, y muy preferentemente del 37 al 50% en peso.

La ventaja principal del procedimiento conforme a la invención está en la forma de trabajo continua. Para el procedimiento conforme a la invención que comprende los pasos a) y b), solo se requiere una vasija de agitación para la preparación del prepolímero de NCO. La prolongación de la cadena también puede realizarse en otra vasija de forma discontinua, pero preferentemente se realiza la prolongación de la cadena de forma continua, de modo que se puede renunciar a una segunda vasija de agitación. En un procedimiento discontinuo comparable conocido por el estado de la técnica, compuesto de la preparación del prepolímero de poliuretano y de la subsiguiente preparación de la dispersión de poliuretano, se requiere por lo general dos vasijas de agitación (procedimiento inverso).

El procedimiento conforme a la invención es especialmente ventajoso para la preparación de dispersiones de poliuretano a base de poli-isocianatos aromáticos. Se logran elevados contenidos en cuerpos sólidos de por lo menos un 35% en peso, mientras que con los procedimientos discontinuos conocidos por el estado de la técnica se alcanzan unos contenidos de cuerpos sólidos máximos del 30% en peso.

En el procedimiento conforme a la invención no es preciso además emplear ningún emulgente exterior, si bien el procedimiento conforme a la invención abarca también aquellas dispersiones que estén preparadas y estabilizadas exclusivamente o en parte mediante el empleo de emulgentes externos iónicos y/o no iónicos según el estado de la técnica. Además se pueden emplear como prolongadores de cadena todas las aminas conocidas. De este modo queda accesible una amplia gama de dispersiones a base de poli-isocianatos aromáticos con propiedades muy diversas.

El procedimiento conforme a la invención presenta además la ventaja de que para efectuar la mezcla previa de los componentes, por ejemplo del prepolímero de poliuretano con agua y para la homogeneización de la emulsión previa, se emplean toberas mezcladoras, preferentemente dispersores de chorro que no tengan componentes móviles. Por eso presentan una menor propensión a las averías y requieren menor trabajo de mantenimiento.

En el procedimiento conforme a la invención el tiempo de vida es ventajosamente mayor en comparación con los procedimientos conocidos según el estado de la técnica. En el procedimiento conforme a la invención es del orden de 10 horas, preferentemente del orden de 24 horas, durante las cuales está garantizado un funcionamiento continuo sin averías.

La invención se explica a continuación con mayor detalle sirviéndose de los dibujos. Estos muestran:

- la figura 1 un diagrama de circulación del procedimiento conforme a la invención para la dispersión de prepolímeros alifáticos con prolongación discontinua de la cadena,
- 5 la figura 2 una representación esquemática de una forma de realización preferente de la tobera mezcladora empleada para la preparación de la emulsión previa,
- la figura 3 una representación esquemática de una forma de realización preferente de la tobera de homogeneización empleada para la homogeneización de la emulsión previa,
- la figura 4 un esquema de circulación del procedimiento conforme a la invención para la dispersión de prepolímeros aromáticos con prolongación continua de la cadena,
- 10 la figura 5 una representación esquemática de otra forma de realización preferente de la tobera mezcladora empleada para la preparación de la emulsión previa,
- la figura 6 un diagrama de circulación de una forma de realización preferente del procedimiento conforme a la invención para la dispersión de prepolímeros alifáticos, con prolongación continua de la cadena.

Ejemplos:

15 **Preparación de un componente OH A:**

En un reactor 51 con refrigerador de retorno se pesaron 3200 g de aceite de ricino y 1600 g de aceite de soja, así como 2,4 g de dibutilóxido de estaño. A través de los reactandos se hace pasar un chorro de nitrógeno (5 l/h). A lo largo de 140 min se calienta a 240°C. Después de 4 horas de permanencia a 240°C, se enfría. El índice OH es de 109 mg KOH/g, el índice de acidez de 3,2 mg KOH/g.

20 **Ejemplo comparativo:**

339 g de poliTHF (MG 2000, BASF AG, Ludwigshafen, Alemania), 248 g del componente OH A, 70 g de ácido dimetilolpropiónico, 34 g de hexanodiol 1,6 y 179 g de N-metilpirrolidona se calentaron a 70°C y se agitó hasta formar una solución transparente. A continuación se añadieron 516 g de Desmodur® W (Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y se calentó a 100°C. A esta temperatura se agitó hasta alcanzar un contenido de NCO del 4,6%, y a 25 continuación se enfrió a 70°C y se añadieron 37 g de trietilamina. 500 g de esta solución se dispersaron en 666 g de agua que se había presentado a una temperatura de 30°C, agitando intensamente. Después de obtenida la dispersión se siguió agitando durante 5 min. Entonces se añadió en un plazo de 5 min una solución de 5,5 g de hidrato de hidracina y 8,8 g de etilendiamina en 74 g de agua. Para calmar totalmente los grupos isocianato se agitó a 45°C hasta que por un procedimiento de espectroscopia IR ya no se pudo determinar ningún NCO. Después de 30 enfriar a 30°C se filtró a través de un filtro Seitz T5500.

Datos característicos de la dispersión de poliuretano según el ejemplo comparativo:

- Tamaño medio de partículas: 58 nm (espectroscopia de correlación láser, LKS),
- pH: 7,8
- contenido de cuerpos sólidos: 36,0% en peso

35 **Ejemplo de realización 1: Prepolímero NCO 1**

339 g de poliTHF (MG 2000, BASF AG, Ludwigshafen, Alemania), 248 g del componente OH A, 70 g de ácido dimetilolpropiónico, 34 g de 1, 6 hexanodiol y 179 g de N-metilpirrolidona se calentaron a 70°C y se agitó hasta obtener una solución transparente. A esta se añadieron 516 g de Desmodur® W (Bayer AG; Leverkusen, Alemania) y se calentó a 100°C. A esta temperatura se agitó hasta alcanzar un contenido de NCO del 4,6%. Finalmente de 40 enfrió a 70°C y se añadieron 37 g de trietilamina.

El restante tratamiento del prepolímero preparado de esta modo en la instalación de dispersión tiene lugar tal como está representado en la fig.1: con la bomba de engranajes se transportó el prepolímero 1 con un caudal de masa de 10 kg/h a la tobera mezcladora 6. Mediante la bomba de émbolo de membrana 4 se transportó agua 2 con un caudal de masa de 9 kg/h a través del intercambiador de calor 5 a la tobera mezcladora 6, que tenía un orificio 10 de 2 mm de diámetro y un trayecto de mezcla 11 de 9 mm de diámetro y 200 mm de longitud (véase la fig.2). La dispersión 45 previa 9 obtenida se homogeneizó por medio de seis dispersores de chorro 7, cada uno de los cuales tenía dos orificios 13 de 0,8 mm de diámetro (véase la fig. 3). La temperatura del prepolímero 1 añadido era de 84°C. La temperatura del agua se ajustó por medio del intercambiador de calor 5 a 80°C para arrancar la instalación y después se redujo de tal modo que en régimen estacionario hubiera una temperatura de 46°C después de los 50 dispersores de chorro 7. La caída de presión a través de los dispersores de chorro 7 fue de 17 bar. La dispersión 12 se enfrió en el intercambiador de calor 8 hasta 29°C. A continuación se añadieron a 2330 g de la dispersión 12,

agitando en un recipiente de vidrio (no representado) 176 g de una solución de prolongación de la cadena. Como solución para el prolongador de la cadena se emplearon: 11 g de hidrato de hidracina 17,6 g de etilendiamina en 149 g de agua. Después de enfriar a 30° se filtró a través de un filtro Seitz T5500.

Datos característicos de la dispersión de poliuretano según el ejemplo de realización 1:

- 5 Tamaño medio de partículas: 50 nm (espectroscopia de correlación láser, LKS)
 pH: 8,0
 contenido de cuerpos sólidos: 38, 6% en peso

Ejemplo de realización 2: Prepolímero de NCO 2

- 10 Una mezcla de 2309, 0 g de Acclaim Poliol 2200 (peso molecular aprox. 2000 g/mol, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), 276,4 g de ácido dimetilolpropónico y 154,7 g de hexanodiol 1, 6 se deshidrató en vacío durante una hora a 110°C. Después de ventilar con nitrógeno se añadieron 1064 ml de N-metilpirrolidona y se homogeneizó a 70°C. A continuación se enfrió la mezcla de poliol a temperatura ambiente y a lo largo de una hora se añadió una cantidad de 1043,0 g de Desmodur® T 80 (Bayer AG, Leverkusen, Alemania). Después de terminar de añadir toda la mezcla de poliol se agitó a 60°C hasta alcanzar un contenido de NCO del 2,5% (contenido teórico de NCO 2,5%) (viscosidad $\eta=20,6$ Pa.s (23°, D = 40s⁻¹).

- 15 El ulterior tratamiento del polímero preparado de este modo en la instalación de dispersión tiene lugar tal como está representado en la figura 4. Con la bomba de engranajes 3 se transportó el prepolímero 1 con un caudal de masa de 12 k/h a la tobera mezcladora 16. Una mezcla de neutralización 14, compuesta de 440,6 partes de trietilamina y 511 partes de N-metilpirrolidona, se transportaron con un caudal de masa de 1 a 2 kg/h mediante la bomba de émbolos 15 a la tobera mezcladora 16, que tenía un orificio 22 de 0,3 mm de diámetro y un orificio 24 de 4 mm de diámetro (véase la fig. 5). La mezcla 21 se condujo a continuación a través de tres dispersores de chorro 7, que tenían cada uno cuatro orificios 13 de 2,3 mm de diámetro (análogos a la figura 3). La mezcla se condujo a continuación a la tobera mezcladora 6. Mediante la bomba de émbolo de membrana 4 se transportó agua 2 con un caudal de masa de 15 kg/hora a través del intercambiador de calor 5 a la tobera mezcladora 6, que tenía un orificio 10 de 2 mm de diámetro y un trayecto de mezcla 11 de 9 mm de diámetro y de 200 mm de longitud (véase la fig. 2). La emulsión previa 9 obtenida se homogeneizó a través de seis dispersores de chorro 7, que tenía cada uno cuatro orificios 13 de 1, 2 mm de diámetro (véase la fig. 3). La temperatura del prepolímero 1 alimentado era de 33°C. La temperatura del agua se ajustó mediante el intercambiador de calor 5 de tal modo que en régimen estacionario hubiera detrás de los dispersores de chorro 7 una temperatura de 37°C. La caída de presión a través de los dispersores de chorro 7 fue de 12 bar. La dispersión 12 se enfrió en el intercambiador de calor 8 hasta 23°C y se condujo a la tobera mezcladora 20. A la tobera mezcladora 20 (véase la fig. 2), que tenía un orificio 10 de 0,3 mm de diámetro y un trayecto de mezcla 11 de 9 mm de diámetro y 100 mm de longitud, se condujo una solución de prolongación de la cadena 18, compuesta de 148,9 partes de etilendiamina y 1645,6 partes de agua, con un caudal de masa de 2, 0 kg/h por medio de la bomba de émbolo 19.

35 Datos característicos de la dispersión de poliuretano según el ejemplo de realización 2:

- Tamaño medio de partículas: 73 mm (espectroscopia de correlación láser, LKS)
 pH: 7,5
 contenido de cuerpos sólidos: 37%

Ejemplo de realización 3: Prepolímero NCO 3

- 40 4643 g de PE 225 B (éster del ácido adipínico a base de 1,6 hexanodiol, OHZ = 47 mg KOH/g, Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y 580 g de ácido dimetilolpropiónico se deshidrataron durante una hora en vacío a 110°C. La mezcla de poliol se combinó a continuación con 1292 g de N-metilpirrolidona y se agitó hasta que se formó una solución transparente. Entonces se enfrió a 60°, antes de añadir 3938 g de di-isocianato isoforónico a lo largo de un período de 20 minutos. Después de estabilizarse la exoterma se enfrió la preparación lentamente hasta 70°C y se añadieron rápidamente 744 g de 1,6-hexanodiol. Se enfrió de tal modo que la temperatura de reacción no superase los 100°C. Después que el contenido de NCO de la mezcla de resinas hubo alcanzado el 4,0% se añadió una mezcla preparada de 311 g de N-metilpirrolidona y 358 g de trietilamina, y se mezcló de forma homogénea.

- 45 El ulterior tratamiento del prepolímero preparado de este modo en la instalación de dispersión tuvo lugar tal y como está representado en la fig. 6. Mediante la bomba de engranajes 3 se transportó el prepolímero 1 con un caudal de masa de 12 kg/h a la tobera mezcladora 16. Mediante la bomba de émbolo de membrana 4 se transportó agua 2 con un caudal de masa de 12 kg/h a través del intercambiador 5 a la tobera mezcladora 16, que tenía un orificio 22 de 1,8 mm de diámetro y un orificio 24 de 2,2 mm de diámetro (análogo a la fig. 5). La dispersión previa 21 obtenida se homogeneizó por medio de seis dispersores de chorro 7 que tenían cada uno cuatro orificios de 1,2 mm de diámetro (véase la fig. 3). La temperatura del prepolímero 1 añadido era de 80°C. La temperatura del agua se ajustó mediante

5 el intercambiador de calor 5 a 80°C para arrancar la instalación, y después se fue disminuyendo hasta que en régimen estacionario hubo una temperatura de 55°C detrás de los dispersores de chorro 7. La caída de presión a través de los dispersores de chorro 7 fue de 10 bar. La dispersión se condujo a la tobera mezcladora 26. La tobera mezcladora 26 (análoga a la fig. 5) que tenía un orificio 22 de 0,3 mm de diámetro y un orificio 24 de 2,2 mm de diámetro, se le añadió mediante una bomba de émbolo de membrana 19 una solución de prolongación de la cadena 18 compuesta por 168 partes de etilendiamina y 1346 partes de agua, con un caudal de masa de 1,5 kg/h. Mediante un diafragma de 0,6 mm de diámetro se le impuso al proceso detrás de la tobera mezcladora 26, otra presión de 6 bar.

Datos característicos de la dispersión de poliuretano según el ejemplo de realización 3:

10 Tamaño medio de partículas: 54 nm (espectroscopia de correlación láser, LKS)
pH: 7,2
contenido de cuerpos sólidos: 40%

15

20

25

30

35

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación continua de una dispersión acuosa de poliuretano, a base de por lo menos un poli-isocianato alifático y/o aromático, **caracterizado por** los pasos siguientes:
- 5 a) Preparación de una emulsión acuosa previa mediante la mezcla con agua de un prepolímero de poliuretano que contenga un grupo hidrófilo y/o potencialmente hidrófilo, en una tobera de mezcla, introduciéndose el prepolímero de poliuretano en el agua a través de la tobera,
- b) Formación de una emulsión mediante la homogeneización de la emulsión previa del paso a) en una tobera de homogeneización de varias etapas.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en otro paso c) se efectúa una conversión al menos parcial de una emulsión que contiene grupos NCO libres del paso b), con por lo menos una amina reactiva frente a los grupos isocianato.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la conversión tiene lugar de forma continua con una amina conforme al paso c), en una tobera mezcladora.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado porque** la preparación de la emulsión previa según el paso a) tiene lugar a una diferencia de presión de 0,1 a 100 bar, preferentemente de 0,2 a 50 bar, muy preferentemente de 0,5 a 20 bar.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado porque** la formación de la emulsión según el paso b) tiene lugar a una diferencia de presión de 1 a 200 bar, preferentemente de 3 a 100 bar, muy preferentemente de 5 a 60 bar.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado porque** para la homogeneización según el paso b) se emplean de 2 a 20 etapas.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado porque** como tobera de homogeneización se emplea en el paso b) un dispersor de chorro.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado porque** en el paso a) la temperatura del prepolímero de poliuretano es de 10°C a 100°C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado porque** en el paso a) la temperatura del agua es de 5°C a 95°C.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-9, **caracterizado porque** en el paso a) se emplea como tobera mezcladora un dispersor de chorro.

30

35

40

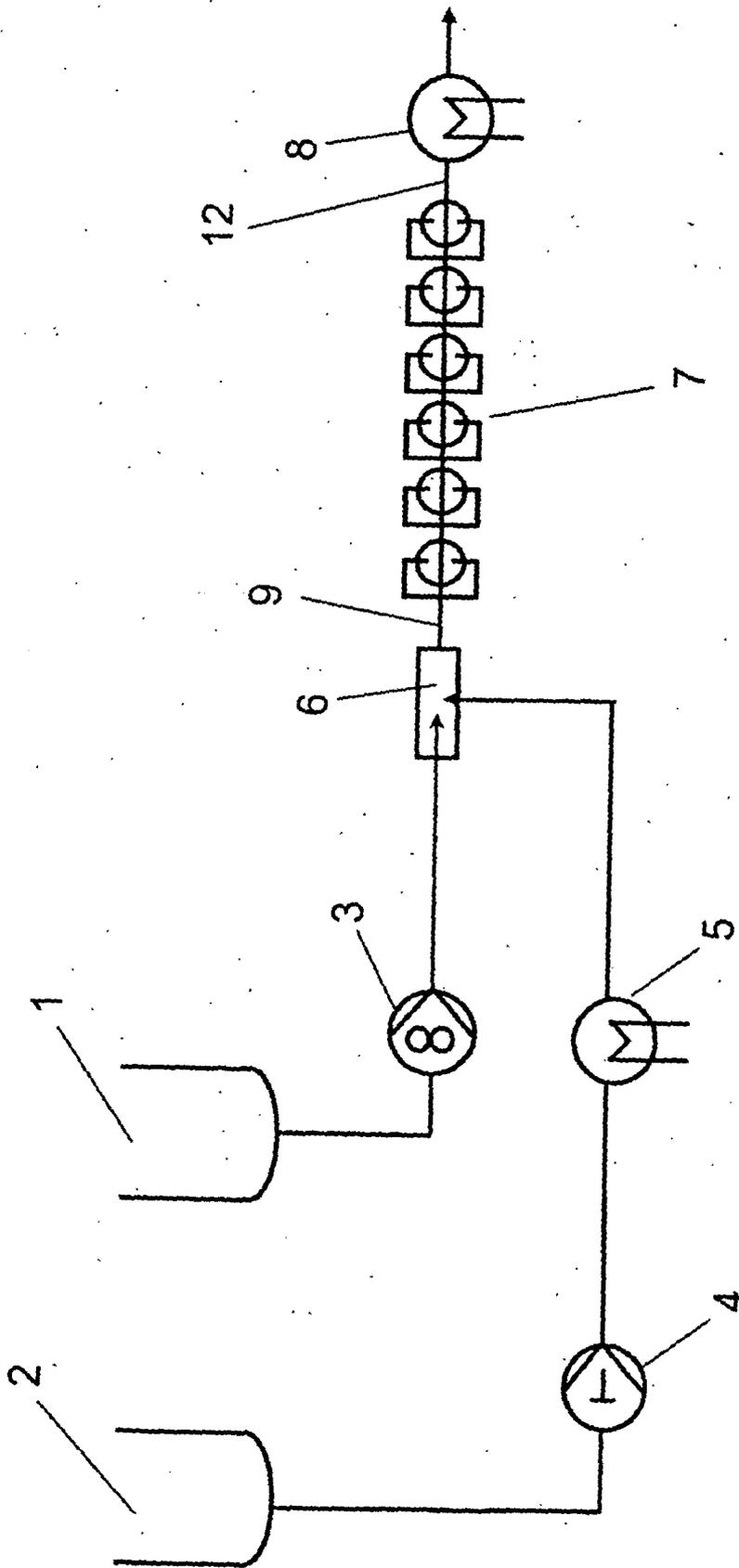


Fig. 1

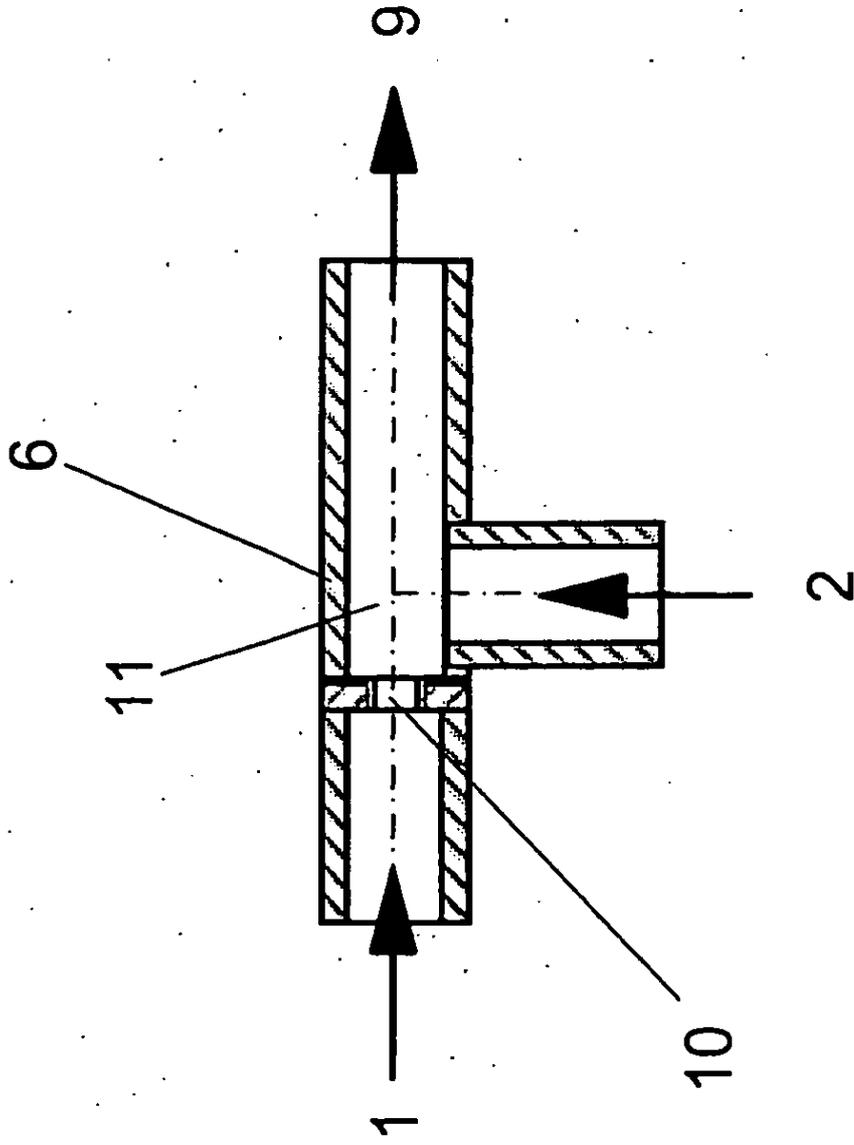


Fig. 2

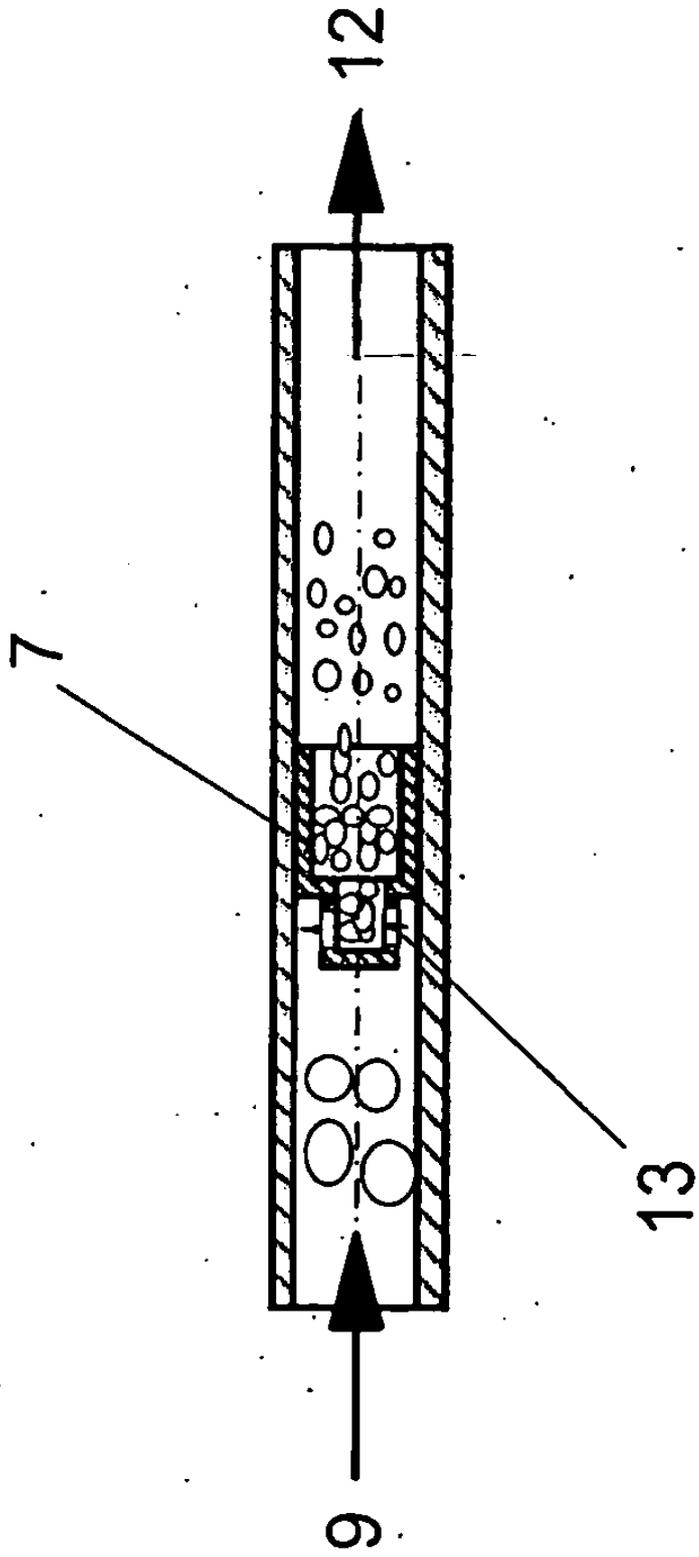


Fig. 3

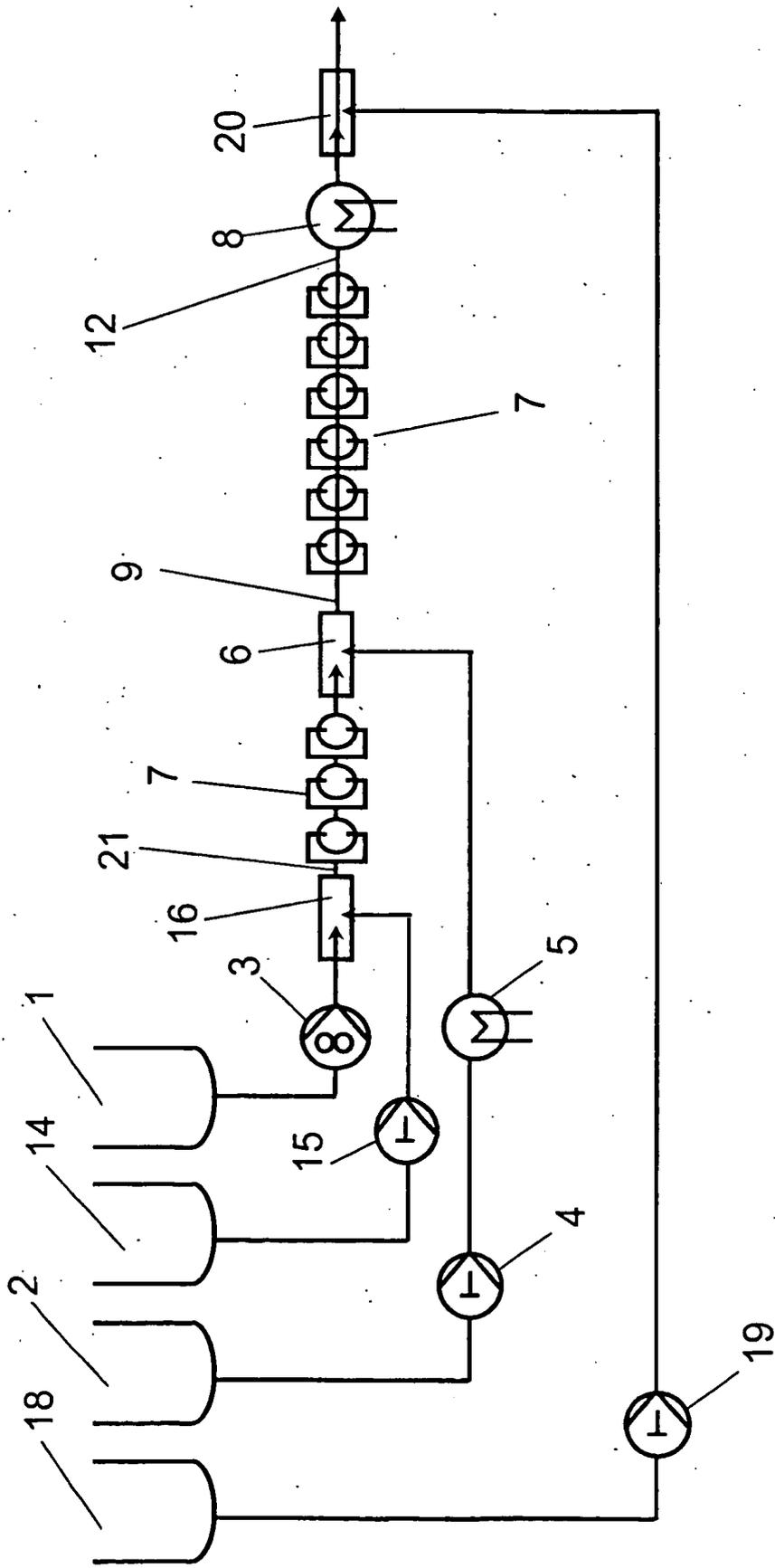


Fig. 4

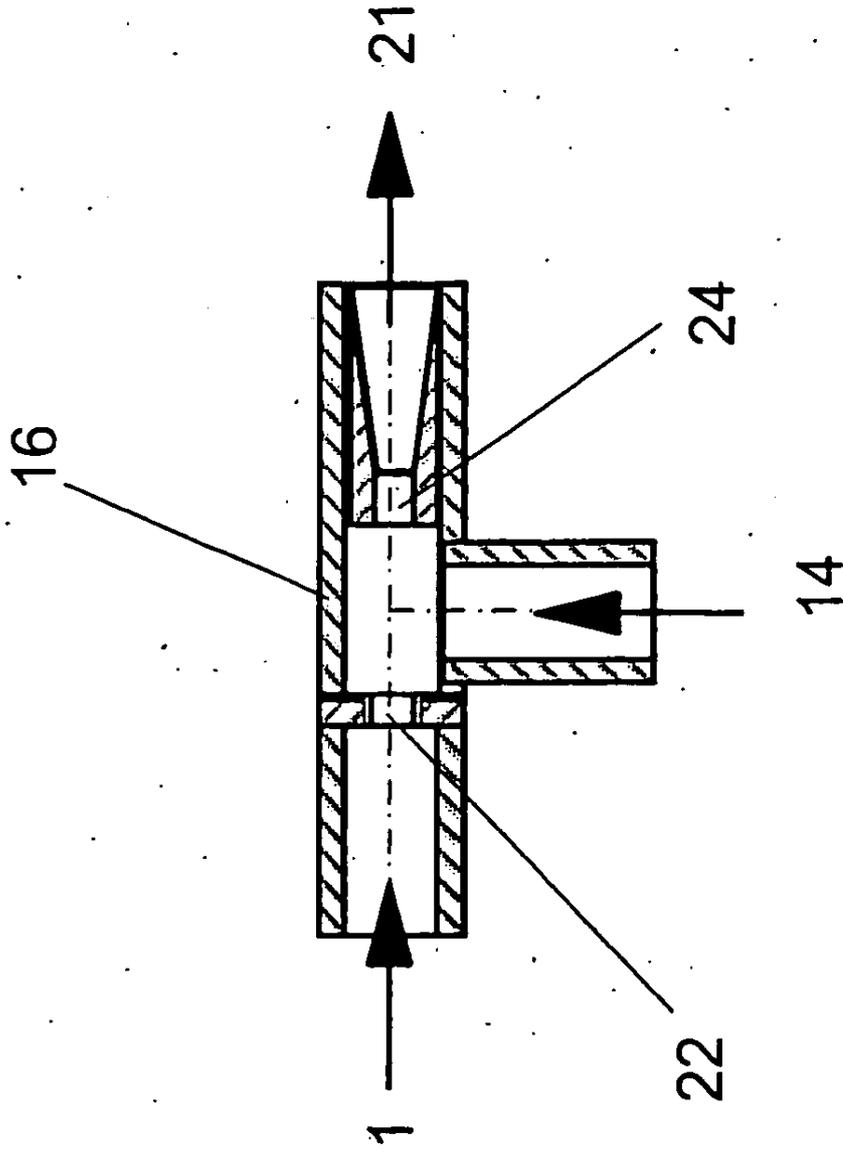


Fig. 5

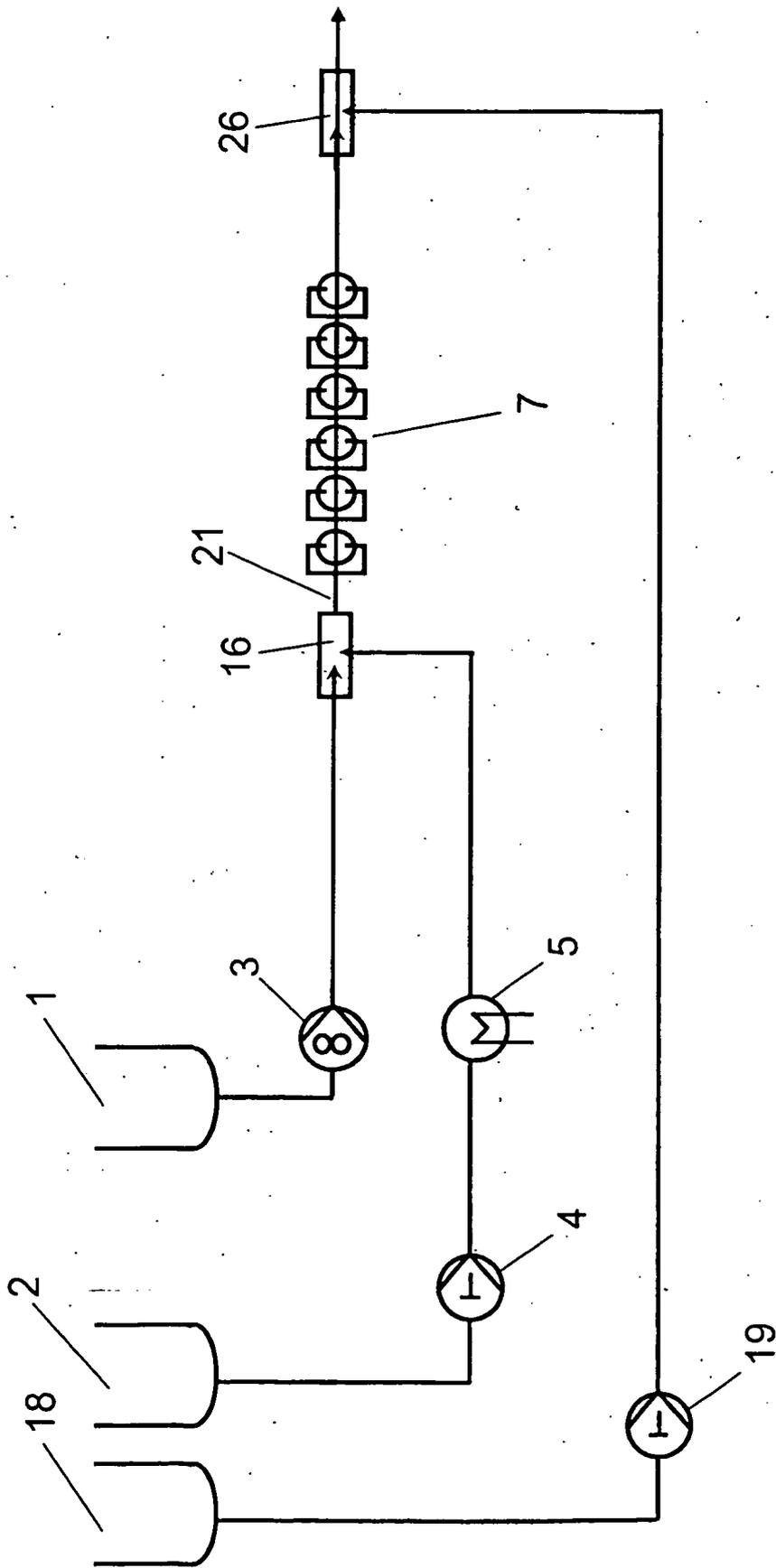


Fig. 6