

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 751**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2009 E 09745711 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2276813**

54 Título: **Método para la producción de dispersiones de poliol**

30 Prioridad:

13.05.2008 EP 08156058

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

14.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Ludwigshafen
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FREIDANK, DANIEL;
EMGE, ANDREAS;
JUDAT, SONJA;
ENGEL, ROBERT;
MARTN, INGRID;
DANNER, THOMAS;
LÖFFLER, ACHIM y
HESS, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 395 751 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

Método para la producción de dispersiones de polioliol

- 5 La presente invención se refiere a una dispersión que contiene al menos un polímero líquido y al menos una mezcla de partículas de polímero que incluye al menos una materia sólida fundible y al menos un copolímero (C), donde el al menos un copolímero (C) es un copolímero aleatorio constituido de al menos un monómero α , β etilénicamente insaturado y al menos un polímero que puede ser polimerizado de la categoría de los polímeros líquidos, un método para la producción de esta dispersión, el empleo de una dispersión para la producción de poliuretanos, así como un método para la producción de poliuretanos, donde por lo menos una dispersión tal reacciona con por lo menos un poliisocianato.
- 10 Las dispersiones con polímeros líquidos, por ejemplo polioles, como fase líquida son empleadas para diferentes aplicaciones. De este modo se emplean dispersiones de polioliol por ejemplo como materias primas para lacas.
- Las dispersiones de polioliol son empleadas frecuentemente en fórmulas de poliuretano, para mejorar las propiedades mecánicas, en particular de espumas de poliuretano.
- 15 Los métodos para la producción de dispersiones que contienen polímeros como fase líquida son conocidos básicamente a partir del estado de la técnica.
- A partir del estado de la técnica se conocen los denominados polioles injertos, que son producidos mediante copolimerización por radicales libres de por ejemplo acrilonitrilo y estireno en polieteroles clásicos como matriz. Esta polimerización tiene lugar en presencia de los denominados macrómeros, consisten en una cadena de poliéter que estabiliza la dispersión y un grupo olefina que participa en la copolimerización. La producción así fabricada consiste
- 20 en partículas con un diámetro típico de 1 μ m, con un núcleo de poliolefina y una concha de poliéter, que es compatible con el polioliol de la matriz, y previene una aglomeración de las partículas.
- Los polioles injertos con partículas pequeñas y distribución monomodal de tamaño de la partícula se producen por ejemplo mediante reacciones de semi-lote, como se describen por ejemplo en una serie de patentes.
- 25 EP 0 221 412 A2 manifiesta dispersiones de polímeros injertos en polioxilquilos-polieterpolioles para la producción de espumas de poliuretano. Los polímeros injertos son producidos mediante polimerización por radicales libres. US 4,568,705 y US 4,522,976 manifiestan dispersiones de polímeros injertos estables de baja viscosidad, que son producidas asimismo mediante polimerización por radicales libres en el polioliol. El empleo de los polímeros injertos para la producción de poliuretanos es manifestado así mismo.
- 30 A partir de WO 01/27185 se conoce un método para la producción de copolímeros de poliéter-poliéster, en el cual reaccionan poliesteralcoholes empleando catalizadores de multimetalcianuro con óxidos de alquileo. Así mismo se manifiesta su empleo para la producción de poliuretanos.
- También la WO 03/076488 se refiere a un método para la producción de polieteralcoholes empleando por lo menos un catalizador de doble metalcianuro. Además se describen métodos para la producción de poliuretanos empleando los polieteralcoholes allí manifestados.
- 35 WO 02/28937 A2 manifiesta una dispersión de un polímero, por ejemplo poliolefinas, polietileno, polipropileno o poliestireno, en un polioliol. En la dispersión pueden estar presentes así mismo compuestos estabilizantes, que pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o poliméricos. Por ejemplo se emplea una cera de polietileno a la que se le ha introducido un grupo funcional con anhídrido maleico o un producto de reacción de un copolímero de ácido etilenacrílico (copolímero de EAA) y un polioliol de monoamina como compuestos estabilizante.
- 40 EP 0 448 166 A2 manifiesta una dispersión que contiene al menos un polímero obtenible mediante polimerización de al menos un monómero olefínico, donde éste polímero exhibe cadenas laterales con al menos 10 átomos de carbono. En la fase líquida están presentes sustancias superficialmente activas, por ejemplo alcohol-etoxi-sulfatos o lignosulfonatos.
- 45 Es una desventaja de las dispersiones conocidas que no se manifiesta ningún compuesto emulsificante, que pueda ser empleado universalmente para la producción de una dispersión estable de una serie de diferentes polímeros termoplásticos. Además para los polímeros injertos propuestos es necesaria primero una síntesis costosa de macrómeros, que son empleados entonces en la polimerización. También la polimerización en sí misma requiere un elevado esfuerzo en técnicas de seguridad. Así mismo es de mencionar en ello como una desventaja, la necesidad de eliminar después de la reacción los monómeros residuales que no reaccionaron.

Además, una producción de tales dispersiones es costosa y no es posible para todas las dispersiones que contienen un polímero líquido como fase líquida.

Partiendo de éste estado de la técnica existe un objetivo de la presente invención, en poner a disposición dispersiones que puedan ser producidas de modo sencillo y conveniente en costos. Además debería ser posible que con las dispersiones que van a ser puestas a disposición pueda dispersarse una serie de sustancias sólidas fundibles, y que estén disponibles dispersiones estables.

Otro objetivo en el que se basa la invención consiste en poner a disposición dispersiones, en particular dispersiones de polioliol, cuyas propiedades puedan adaptarse fácilmente.

Estos objetivos son logrados de acuerdo con la invención mediante una dispersión que contiene

(i) al menos un polímero que es líquido a 25°C y 1013 mbar y

(ii) al menos una mezcla de partículas de polímero que incluye al menos un sólido fundible y al menos un copolímero aleatorio (C),

donde el al menos un copolímero (C) es un copolímero constituido por al menos un monómero α , β etilénicamente insaturado y al menos un polímero que puede ser polimerizado, de la categoría de los polímeros líquidos elegidos de entre el grupo consistente en polioles basados en un alcohol iniciador insaturado, o son obtenidos mediante reacción de los polioles con ácidos o ésteres o isocianatos insaturados, isocianatos poliméricos que son obtenidos mediante reacción de isocianatos poliméricos terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, pre-polímeros de poliuretano que son obtenidos mediante reacción de pre-polímeros de poliuretano terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, poli(met)acrilatos que son obtenidos mediante reacción de poli(met)acrilatos con alcoholes insaturados, poliisobuteno el cual es obtenido mediante reacción de PIBSA (anhídrido de ácido poliisobuten-succínico) con alcoholes insaturados, y mezclas de ellos.

En el marco de la presente invención se entiende por polímero líquido a un polímero que bajo condiciones normales, es decir 25 °C y 1013 mbar, está presente en el estado líquido.

En el marco de la presente invención, se entiende por polímeros, copolímeros de bloque o bien copolímeros a los compuestos poliméricos, que pueden ser caracterizados como polímeros según los métodos conocidos por los expertos y exhiben comúnmente una distribución de peso molecular. También la estructura de las moléculas individuales puede desviarse una de otra en el marco de la distribución común para los polímeros.

En el marco de la presente invención, se entiende por mezcla de partículas de polímeros una mezcla de partículas de polímeros donde todas las partículas de polímero de la respectiva mezcla de partículas de polímero contienen sólidos fundibles de la misma y copolímero (C) del mismo, pero por ejemplo la relación del sólido fundible y el copolímero (C) en las partículas individuales de polímero o el diámetro de las partículas individuales de polímero pueden desviarse uno de otro.

En ello, las partículas de polímero exhiben de acuerdo con la invención preferiblemente una estructura tal que el copolímero (C) está dispuesto en cada caso en la superficie límite de la partícula de polímero. El copolímero (C) actúa en consecuencia en el marco de la presente invención en las dispersiones acordes con la invención como sustancia superficialmente activa. El sólido fundible y el copolímero (C) pueden estar presentes en las partículas de polímero por ejemplo en forma co-cristalizada. Las dispersiones acordes con la invención pueden ser producidas de modo sencillo. En ello, en particular no es necesario tener que ejecutar una polimerización en el polímero líquido, en particular polioliol, en la cual sería necesaria una separación de monómero. Mediante ello existe también una amplia posibilidad de variación de combinar polímero líquido y sólido fundible, es decir no existe ninguna limitación sobre determinados polímeros que de modo correspondiente pueden ser producidos mediante polimerización en el polímero líquido. De acuerdo con la invención, los polímeros termoplásticos (P) preferiblemente empleados como sólido fundible puede ser también un plástico a granel o un producto de reciclaje.

Las dispersiones acordes con la invención permiten introducir en la fase continua un sólido fundible en forma económica. Con ello puede alcanzarse una reducción de costos sin deteriorar las propiedades del material de soporte. Además, mediante la elección del sólido fundible, en particular del polímero termoplástico (P), puede ocurrir también un ajuste de las propiedades de la dispersión.

Mediante el empleo para la elevación de la proporción de sólidos, de sólidos que pueden fundir, las dispersiones acordes con la invención son económicas, puesto que pueden emplearse diferentes materiales económicos, por ejemplo polímeros termoplásticos remanufacturados. Además puede ajustarse en amplios rangos la distribución de tamaño de las partículas en la dispersión.

Las dispersiones que incluyen un polímero líquido como fase líquida exhiben, respecto a las dispersiones acuosas, comúnmente una alta viscosidad. De allí que tienen que adaptarse el sólido fundible y el copolímero (C) empleado, al polímero líquido o a las propiedades del polímero líquido.

5 En la dispersión acorde con la invención está presente como componente (i) al menos un polímero líquido. En una forma preferida de operar de la dispersión acorde con la invención, se elige el polímero líquido de entre el grupo consistente en polioles, isocianatos poliméricos, poliácridatos, polímeros que forman películas, pre-polímeros de poliuretano, poliisobuteno y mezclas de ellos, de modo particular preferiblemente polioles.

10 En el marco de la presente invención un polímero líquido adecuado, en particular poliol, es por ejemplo un polímero con un peso molecular (Mw) mayor a 200 g/mol e inferior a 1.000.000 g/mol, preferiblemente mayor a 300 g/mol e inferior a 50.000 g/mol.

Tales polímeros pueden ser producidos por ejemplo a partir de materias primas sintéticas u originarse en materias primas renovables, como por ejemplo alcoholes grasos. Los polioles adecuados pueden ser producidos por ejemplo por poliadición o polimerización.

15 En una forma preferida de operar de la presente invención el al menos un poliol es elegido de entre el grupo consistente en polieteroles, poliesteroles y mezclas de ellos.

20 De acuerdo con la invención son adecuados como poliol los compuestos con un número de grupos funcionales hidroxilo de 2 a 8, preferiblemente 2 a 6, y un peso molecular promedio de 200 a 20000 g/mol, preferiblemente de 300 a 8000 g/mol, de modo particular preferiblemente de 300 a 5000 g/mol. El número de hidroxilos de los compuestos de polihidroxilo está en ello por regla general en 20 a 160 y preferiblemente 28 a 70. El número hidroxilo puede ser determinado por ejemplo mediante reacción cuantitativa de los grupos hidroxilo con anhídrido acético y titulación del ácido acético formado por medio de KOH.

El peso molecular promedio puede ser determinado por ejemplo por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Los métodos adecuados son conocidos básicamente por los expertos. Como estándares para las mediciones por GPC pueden emplearse por ejemplo poliestireno o en particular para la medición de ésteres, polimetilmetacrilato.

25 Para la caracterización de los polioles son adecuados también la viscosidad y el número de yodo. En ello, la viscosidad está por ejemplo en el rango de 10 a 100000 mPas, en particular en el rango de 25 a 50000 mPas, preferiblemente en el rango de 30 a 30000 mPas, de modo particular preferiblemente 40 a 10000 mPas, más preferiblemente en el rango de 50 a 5000 mPas. En particular, en el marco de la presente invención, la viscosidad está en el rango de 100 a 2500 mPas, más preferiblemente en el rango de 200 a 1000 mPas.

30 En el marco de la presente invención, el número de yodo de los polioles está por ejemplo en < 10 g yodo/100 g de polímero, en particular en < 5 g yodo/g100 g de polímero, preferiblemente en < 2,5 g yodo/100 g de polímero, de modo particular preferiblemente en < 2,0 g yodo/100 g de polímero.

35 Los polioles adecuados de acuerdo con la invención pueden ser producidos por ejemplo mediante adición de grupos alcoxi con óxido de propileno y óxido de etileno empleando moléculas iniciadoras con grupos amino o hidroxilo. Los compuestos adecuados son descritos por ejemplo en WO 03/076488.

40 Los polioles adecuados acordes con la invención son por ejemplo a base de propilenglicol, óxido de propileno y óxido de etileno, polieterpolioles a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno, polieterpolioles a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno, polieterpolioles a base de trimetilolpropano, óxido de propileno, o polieterpolioles a base de toluendiamina, óxido de propileno y óxido de etileno.

De allí que la presente invención, según otra forma de operar se refiere también a una dispersión de poliol como se describió antes, donde el por lo menos un poliol es elegido de entre el grupo consistente en polieteroles y poliesteroles.

45 De acuerdo con la invención, como fase líquida son adecuados también polioles injertos o de polímero con partículas de un tamaño que es diferente al tamaño de partículas que es ajustado por el proceso de dispersión.

De acuerdo con la invención, la dispersión o bien la dispersión de poliol contiene también varios polímeros líquidos.

Las dispersiones de poliol acordes con la invención pueden contener uno o varios polioles. Los polioles pueden diferenciarse por ejemplo en el número OH, la estructura química, el número de grupos funcionales, o el contenido de los grupos OH primarios. Así mismo, en el marco de la presente invención es posible que la dispersión o bien

dispersiones de poliol acordes con la invención contengan una o varias diferentes mezclas de partículas o bien de partículas de polímero.

En las dispersiones acordes con la invención está presente como componente (ii) al menos una mezcla de partículas de polímero que incluye al menos un sólido fundible y al menos un copolímero (C).

5 En otra forma de operar, la dispersión acorde con la invención puede contener adicionalmente al copolímero (C) al menos un copolímero (C') nombrado abajo. Las formas preferidas de operar allí mencionadas aplican de modo correspondiente.

10 En una forma preferida de operar de la dispersión acorde con la invención, el al menos un sólido fundible es elegido de entre el grupo consistente en azufre, urea, fósforo, preferiblemente fósforo rojo, polímeros termoplásticos (P) y mezclas de ellos. De modo particular se prefiere el al menos un sólido fundible, un polímero termoplástico (P).

De acuerdo con la invención, todos los polímeros termoplásticos (P) pueden ser empleados en las dispersiones de poliol acordes con la invención, en tanto estén presentes copolímeros (C) adecuados. De acuerdo con la invención pueden emplearse también mezclas de diferentes polímeros termoplásticos (P).

15 De acuerdo con la invención, los polímeros termoplásticos (P) adecuados exhiben comúnmente un peso molecular promedio de 1000 a 5000000 g/mol, preferiblemente 1000 a 100000 g/mol. de modo particular preferiblemente 2000 a 20000 g/mol. En ello, se determinan los pesos moleculares en el marco de la presente invención comúnmente por medio de GPC, donde por regla general se emplean estándares de poliestireno.

20 De acuerdo con la invención, los polímeros termoplásticos (P) adecuados exhiben comúnmente una temperatura de fusión o un punto de ablandamiento que está por encima de la temperatura de uso. De acuerdo con la invención, los polímeros termoplásticos (P) adecuados exhiben comúnmente una temperatura de fusión superior a 25 °C, en particular superior a 60 °C, de modo particular preferiblemente superior a 80 °C. Comúnmente, la temperatura de fusión es determinada por medio de DSC.

25 De acuerdo con la invención, los polímeros termoplásticos (P) adecuados pueden ser producidos según todos los métodos de polimerización comunes conocidos por los expertos. Por ejemplo son adecuados los métodos de polimerización por radicales libres o aniónicos.

30 En una forma preferida de operar, el al menos un polímero termoplástico (P) es elegido de entre el grupo consistente en poliestireno, poliestireno sustituido, por ejemplo poliestireno sustituido con alquilo, poli(estireno-co-acrilonitrilo), poliacrilato, polimetacrilato, poliolefinas, por ejemplo polietileno, polipropileno, polibutadieno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, poliésteres, por ejemplo polietilentereftalato, poliamidas, por ejemplo nylon, poliésteres sólidos a temperatura ambiente como polietilenglicol con elevado peso molecular u óxido de politetrametileno con elevado peso molecular, copolímeros que contienen al menos uno de los monómeros presentes en los polímeros previamente mencionados, por ejemplo copolímeros de estireno y acrilatos, estireno y acrilonitrilo o estireno y etileno, y mezclas de ellos.

35 En particular se prefieren como polímeros termoplásticos (P) poliestireno y otras poliolefinas, poliésteres y poliamidas.

De acuerdo con invención, se prefiere emplear como polímero termoplástico (P) material reciclado, es decir polímeros que provienen de un proceso de reciclaje. Tales polímeros de reciclado pueden ser por ejemplo polietileno o polietilentereftalato.

40 De allí que la presente invención se refiere según otra forma de operar también a una dispersión como se describió antes, donde el por lo menos un sólido fundible es polietileno o polietilentereftalato remanufacturado.

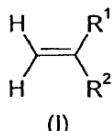
La ventaja consiste aquí sobre todo en un bajo precio del sólido fundible o bien plástico de reciclaje, el cual puede ser empleado de este modo en una aplicación de alto valor.

45 El copolímero (C) presente en la dispersión acorde con la invención actúa en la dispersión acorde con la invención como emulsificante, el cual hace posible dispersar completamente en forma estable el al menos un sólido fundible en el al menos un polímero líquido. Para ello, de acuerdo con la invención, es necesario que el al menos un copolímero (C) exhiba por lo menos un bloque compatible con el al menos un sólido fundible y un bloque compatible con el al menos un polímero líquido.

De acuerdo con la invención, se emplean como copolímeros (C) copolímeros que están constituidos por al menos un monómero α , β etilénicamente insaturado y al menos un polímero que puede ser polimerizado de la categoría de los

5 polímeros líquidos, elegido de entre el grupo consistente en polioles basados en un alcohol iniciador insaturado o pueden ser obtenidos mediante reacción de los polioles con ácidos o ésteres o isocianatos insaturados, isocianatos poliméricos que son obtenidos mediante reacción de isocianatos poliméricos terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, pre-polímeros de poliuretano que son obtenidos mediante reacción de pre-polímeros de poliuretano terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, poli(met)acrilatos que son obtenidos mediante reacción de poli(met)acrilatos con alcoholes insaturados, poliisobuteno que es obtenido mediante reacción de PIBSA (anhídrido de ácido poliisobuten-succínico) con alcoholes insaturados, y mezclas de ellos.

En una forma preferida de operar, el al menos un monómero α , β etilénicamente insaturado de la fórmula general (I)



10

donde

donde

15 R^1 es alquilo C_1-C_{30} , alqueniilo C_2-C_{30} , alquinilo C_2-C_{30} , heteroalquilo C_1-C_{30} , arilo C_5-C_{30} sustituido o no sustituido, heteroarilo C_5-C_{30} sustituido o no sustituido o grupos funcionales elegidos de entre $-(C=O)-O-R^3$ o $-(C=O)-NH-R^4$ con R^3 y R^4 elegidos de entre H, alquilo C_1-C_{30} , alqueniilo C_2-C_{30} , alquinilo C_2-C_{30} , heteroalquilo C_1-C_{30} , arilo C_5-C_{30} sustituido o no sustituido, heteroarilo C_5-C_{30} sustituido o no sustituido y

R^2 es H, alquilo C_1-C_{30} , alqueniilo C_2-C_{30} , alquinilo C_2-C_{30} , heteroalquilo C_1-C_{30} , arilo C_5-C_{30} sustituido o no sustituido o heteroarilo C_5-C_{30} sustituido o no sustituido.

Preferiblemente en la fórmula general (I) significan

20 R^1 arilo C_5-C_{30} sustituido o no sustituido, por ejemplo bencilo o naftilo, heteroarilo C_5-C_{30} sustituido o no sustituido o grupos funcionales elegidos de entre $-(C=O)-O-R^3$ o $-(C=O)-NH-R^4$ con R^3 y R^4 elegidos de entre alquilo C_1-C_{30} , en particular alquilo $C_{12}-C_{30}$, o alqueniilo C_2-C_{30} , en particular alqueniilo $C_{12}-C_{30}$

y

R^2 H, alquilo C_1-C_{12} , por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo.

25 Los heteroátomos son elegidos por ejemplo de entre N, O, P, S.

30 En un modo muy particularmente preferido de operar, el monómero α , β etilénicamente insaturado es elegido de entre el grupo consistente en estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, acrilatos, ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico o acrilamidas o metacrilamidas de alcoholes grasos saturados o aminas grasas saturadas, por ejemplo derivados del ácido laurico $C_{11}H_{23}COOH$, ácido tridecanoico $C_{12}H_{25}COOH$, ácido mirístico $C_{13}H_{27}COOH$, ácido pentadecanoico $C_{14}H_{29}COOH$, ácido palcónico $C_{15}H_{31}COOH$, ácido margárico $C_{16}H_{33}COOH$, ácido esteárico $C_{17}H_{35}COOH$, ácido nonadecanoico $C_{18}H_{37}COOH$, ácido araquínico $C_{19}H_{39}COOH$, ácido behénico $C_{21}H_{43}COOH$, ácido lignicérico $C_{23}H_{47}COOH$, ácido cerótico $C_{25}H_{51}COOH$, ácido melísico $C_{29}H_{59}COOH$, ácido tubercoloesteárico i- $C_{18}H_{37}COOH$, o alcoholes grasos insaturados o aminas grasas saturadas, por ejemplo del ácido palconoleínico $C_{15}H_{29}COOH$, ácido oleico $C_{17}H_{33}COOH$, ácido erúxico $C_{21}H_{41}COOH$, ácido linoleico $C_{17}H_{31}COOH$, ácido linolénico $C_{17}H_{29}COOH$, ácido elaeosteárico $C_{17}H_{29}COOH$, ácido araquidónico $C_{19}H_{31}COOH$, ácido clupanodónico $C_{21}H_{33}COOH$, ácido docosahexenoico $C_{21}H_{31}COOH$, y mezclas de ellos.

En una forma particularmente preferida de operar en el al menos un copolímero (C) están presentes uno o dos, preferiblemente dos diferentes monómeros insaturados de la fórmula general (I).

40 De acuerdo con la invención, los copolímeros (C) están constituidos por al menos un monómero α , β etilénicamente insaturado, como se describió arriba y al menos un polímero que puede ser polimerizado de la categoría de los polímeros líquidos, elegido de entre el grupo consistente en polioles basados en un alcohol iniciador insaturado o pueden ser obtenidos mediante reacción de los polioles con ácidos o ésteres o isocianatos insaturados, isocianatos poliméricos que son obtenidos mediante reacción de isocianatos poliméricos terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, pre-polímeros de poliuretano que son obtenidos mediante reacción de pre-

polímeros de poliuretano terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, poli(met)acrilatos que son obtenidos mediante reacción de poli(met)acrilatos con alcoholes insaturados, poliisobuteno que es obtenido mediante reacción de PIBSA (anhídrido de ácido poliisobuten-succínico) con alcoholes insaturados, y mezclas de ellos.

- 5 Con monómeros α , β insaturados pueden obtenerse polioles que pueden ser transformados en copolímeros, en lo cual para la producción de los polioles se emplean alcoholes iniciadores insaturados, por ejemplo isoprenol, alilalcohol, hidroxibutilviniléter, hidroxialquil(met)-acrilatos como por ejemplo hidroxietilacrilato, hidroxisopropilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxisopropilmetacrilato, hidroxibutilacrilato. Los polioles adecuados que pueden ser transformados en copolímeros pueden ser obtenidos también mediante reacción de los polioles con
10 ácidos o ésteres como por ejemplo ácido (met)acrilico, ésteres de ácido (met)acrilico o isocianatos insaturados.

Pueden producirse por ejemplo isocianatos poliméricos que pueden ser transformados en copolímeros, con monómeros α , β insaturados, en lo cual reaccionan isocianatos poliméricos terminados en NCO con hidroxialquilacrilatos o -metacrilatos.

- 15 Pueden producirse por ejemplo pre-polímeros de poliuretano que pueden ser transformados en copolímeros, con monómeros α , β insaturados, en lo cual reaccionan pre-polímeros de poliuretano terminados en NCO con hidroxialquilacrilatos o -metacrilatos.

Pueden producirse por ejemplo poli(met)acrilatos que pueden ser transformados en copolímeros, con monómeros α , β insaturados, en lo cual se transesterifican poli(met)acrilatos con alcoholes insaturados como por ejemplo alilalcohol, isoprenol, hidroxibutilviniléter, u otros hidroxialquil(met)acrilatos.

- 20 Por ejemplo puede producirse poliisobuteno que puede ser transformados en copolímero, con monómeros α , β insaturados, en lo cual se abre PIBSA (anhídrido de ácido poliisobuteno-succínico) con alcoholes insaturados, por ejemplo alilalcohol, isoprenol, hidroxibutilviniléter, u otros hidroxialquil(met)acrilatos, para obtener los correspondientes ésteres.

- 25 El al menos un polímero que puede ser polimerizado presente en el copolímero (C), de la categoría de los polímeros líquidos que son elegidos de entre el grupo consistente en polioles basados en un alcohol iniciador insaturado o que son obtenidos mediante reacción de los polioles con ácidos o ésteres o isocianatos insaturados, isocianatos poliméricos que son obtenidos mediante reacción de isocianatos poliméricos terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, pre-polímeros de poliuretano que son obtenidos mediante reacción de pre-
30 polímeros de poliuretano terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, poli(met)acrilatos que son obtenidos mediante reacción de poli(met)acrilatos con alcoholes insaturados, poliisobuteno que es obtenido mediante reacción de PIBSA (anhídrido de ácido poliisobuteno-succínico) con alcoholes insaturados, y mezclas de ellos, en un modo particularmente preferido de operar es un polieterpoliol insaturado, es decir un producto de poliadición de al menos un alcohol polivalente, por ejemplo azúcares, glicerina, trimetilolpropano o una amina polivalente, por ejemplo toluendiamina, al menos un óxido de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/u óxido de pentileno y al menos un monómeros α , β insaturado, por ejemplo estireno o α -metilestireno sustituido con al menos un grupo isocianato, en particular meta-isopropenilbencilisocianato, ácido acrílico, cloruro de ácido acrílico, ácido metacrílico, cloruro de ácido metacrílico, ácido fumárico, anhídrido maleico, epóxidos vinílicamente insaturados como por ejemplo acriloilglicidiléter, metacriloilglicidiléter.

- 40 Son copolímeros (C) preferidos de modo particular por ejemplo copolímeros de butilacrilato, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenil bencilisocianato (relación en masa 1:1:1), copolímeros de butilacrilato, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenil bencilisocianato (relación en masa 1:2:1), copolímeros de butilacrilato, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenil bencilisocianato (relación en masa 2:2:1), copolímeros de butilacrilato, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenil bencilisocianato (relación en masa 4:4:1), copolímeros de butilacrilato, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenil bencilisocianato (relación en masa 4:4:1), copolímeros de butilacrilato, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenil bencilisocianato (relación en masa 4:4:1) con bajo peso molecular, copolímeros de estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenil bencilisocianato (relación en masa 8:1) copolímeros de butilacrilato, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenil bencilisocianato (relación en masa 8:8:1) con bajo peso molecular, copolímeros de estireno, estearilacrilato, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenil bencilisocianato (relación en masa 1:1:1), copolímeros de estearilacrilato, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenil bencilisocianato (relación en masa 1:1:1),
55 copolímeros de estearilacrilato, hidroxietilacrilato, un polieterpoliol insaturados de hidroxietilacrilato, diisocianato y

5 polieterepoliol, copolímeros de estearilacrilato, hidroxipropilacrilato, un polieterepoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y polieterepoliol, copolímeros de estearilacrilato, estireno y un polieterepoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y polieterepoliol, copolímeros de estearilacrilato, acrilonitrilo y un polieterepoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y polieterepoliol, copolímeros de alcoholes grasos insaturados (C₁₂-C₃₀) de alcohol graso (C₁₂-C₃₀) y meta-isopropenil bencilisocianato, un polieterepoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y polieterepoliol, copolímeros de alcohol insaturado graso (C₁₂-C₃₀) de alcohol graso (C₁₂-C₃₀) y meta-isopropenilbencilisocianato, estireno, un polieterepoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y polieterepoliol, copolímeros de alcohol insaturado graso (C₁₂-C₃₀) de alcohol graso (C₁₂-C₃₀) y meta-isopropenilbencilisocianato, acrilonitrilo, un polieterepoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y polieterepoliol, copolímeros de alcohol insaturado graso (C₁₂-C₃₀) de alcohol graso (C₁₂-C₃₀) y meta-isopropenilbencilisocianato, un polieterepoliol insaturado de meta-isopropenilbencilisocianato y polieterepoliol, copolímeros de alcohol insaturado graso (C₁₂-C₃₀) de alcohol graso (C₁₂-C₃₀) y meta-isopropenilbencilisocianato, estireno, un polieterepoliol insaturado de meta-isopropenilbencilisocianato y polieterepoliol.

15 Estos polímeros acordes con la invención adecuados como copolímeros (C) exhiben preferiblemente un peso molecular en el rango de 1000 a 10000000 g/mol, en particular de 5000 a 5000000, en particular de 10000 a 2000000 g/mol. Comúnmente, se determina el peso molecular por medio de GPC.

Comúnmente la proporción del copolímero (C) es de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 0,2 a 10 % en peso, en particular 0,5 a 5 % en peso, referido al peso total de sólido fundible empleado.

20 En una forma preferida de operar, en la dispersión acorde con la invención está presente adicionalmente o alternativamente al copolímero al menos un emulsificante.

Los emulsificantes empleados de acuerdo con la invención se caracterizan porque por lo menos una parte de la molécula exhibe una afinidad hacia la fase dispersa, por consiguiente hacia el sólido fundible y por lo menos una parte exhibe una afinidad hacia la fase continua, por consiguiente el polímero líquido.

25 De acuerdo con la invención, son adecuados todos los emulsificantes conocidos por los expertos, donde pueden emplearse también mezclas de dos o varios emulsificantes.

30 En el marco de la presente invención, como emulsificantes son adecuados por ejemplo derivados de ácido sulfónico, por ejemplo sales de sodio de un producto de condensación de ácido naftalenosulfónico-formaldehído con aproximadamente 1-2% de sulfato de sodio o sales de sodio de un producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído con aproximadamente 3-8% de sulfato de sodio; copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno, por ejemplo copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 10% de óxido de etileno (EO) y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 1000g/mol, copolímeros de propileno-óxido de etileno con 10% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 2000g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 40% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 2900g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 80% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 8000g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 10% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 2600g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 40% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 4600g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 10% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 3500g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 50% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 6500g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 20% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 2150g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 35% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 4100g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 20% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 3100g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 10% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 3500g/mol;

45 alcoholes grasos alcoxilados, glicerina alcoxilada, etoxilatos de ácido oleico, alcoholes grasos etoxilados, por ejemplo aceite de ricino etoxilado, alcoholes grasos C₁₆C₁₈ etoxilados con 11 unidades de EO, alcoholes grasos C₁₆C₁₈ etoxilados con 25 unidades de EO, alcoholes grasos C₁₆C₁₈ etoxilados con 50 unidades de EO, alcoholes grasos C₁₆C₁₈ etoxilados con 80 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃C₁₅ con 5 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃C₁₅ con 8 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃C₁₅ etoxilados con 30 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 5 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 8 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 12 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 20 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 30 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 40 unidades de EO, tridecanol N etoxilado con 15 unidades de EO, tridecanol N etoxilado con 22 unidades de EO, oleicamida con 10 unidades de EO, oleilamina etoxilada con 12 unidades de EO, alcoholes grasos alcoxilados con bloqueo terminal, mezclas de monooleato de glicerina y propilenglicol, mezclas de ésteres parciales de ácido estearílico y ácido palmítico con glicerina etoxilada, en particular con 20 unidades de EO
55 por glicerina, triglicerín-monooleato, decaglicerín-tetraoleato;

ésteres de ácido dodecanoico y polietilenglicol 200, ésteres de ácido dodecanoico y polietilenglicol 400, ésteres de ácido graso de talol y polietilenglicol 400, monoésteres de ácido dodecanoico y polietilenglicol 400, monoésteres de ácido oleico y polietilenglicol 400, monoésteres de ácido graso de talol y polietilenglicol 400, ésteres de ácido graso de talol y polietilenglicol 600, ésteres de ácido dodecanoico y polietilenglicol 600, ésteres de ácido estearílico y polietilenglicol 600, monoésteres de ácido estearílico y polietilenglicol 600, ésteres de ácido estearílico y polietilenglicol 6000, diésteres de polioxialquilenglicol y ácido oleico, ésteres de laurilsulfato, estearilosulfato y polietilenglicol; derivados de sorbitol, por ejemplo sorbitol-monooleato, sorbitol-monoestearato, sorbitol-triesterato, sorbitol-trioleato, sorbitol-monotalato, sorbitol-monolaurato etoxilado, sorbitol-monooctadecanoato etoxilado, sorbitol-trisoctadecanoato etoxilado, polisorbitoles, polisorbitol-monooleato, polisorbitol-trisoctadecanoato, polisorbitol-monotalato;

poliglicerinbehenato, poliéteroles de silicona;

polioles de policarbonato, por ejemplo un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de etileno, octadecanol, dietilcarbonato en la relación (0,75:0,25) : 1 con un peso molecular Mw de aproximadamente 5400 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de etileno, octadecanol, dietilcarbonato en la relación (0,5:0,5) : 1, con un peso molecular Mn: 1200, Mw: 2800 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de etileno, dodecanol, dietilcarbonato en la relación (0,9:0,1:1), con un peso molecular Mn: 5400, Mw: 38600 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de etileno, octadecanol, dimetilcarbonato en la relación (0,7:0,3:1), con un peso molecular Mn: 1940, Mw: 40000 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de etileno, dietilcarbonato, Lutensol TO3 en la relación (1,0: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1340, Mw: 4850 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de etileno, dietilcarbonato, oleilalcohol en la relación (1,0: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1650, Mw: 6100 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de etileno, dietilcarbonato, oleilalcohol en la relación (1,0: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1970, Mw: 12400 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de etileno, dietilcarbonato, oleilalcohol en la relación (1,0: 0,67: 0,17), con un peso molecular Mn: 2440, Mw: 21600 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol en la relación (1,0: 0,9: 0,1), con un peso molecular Mn: 920, Mw: 1950 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol en la relación (1,2: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1610, Mw: 4300 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, un alquil-oxoalcohol etoxilado en la relación (1,0: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1420, Mw: 4830 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de Lupranol 1301, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1650, Mw: 7200 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,7: 0,3), con un peso molecular Mn: 1060, Mw: 7370 g/mol, un poliol de policarbonato obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,6: 0,4), con un peso molecular Mn: 610, Mw: 2870 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de Lupranol 1301, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,85: 0,15), con un peso molecular Mn: 510, Mw: 3850 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,85: 0,15), con un peso molecular Mn: 3650, Mw: 15100 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,6: 0,4), con un peso molecular Mn: 1100, Mw: 7300 g/mol, un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, estearilisocianato (rendimiento 100%), un poliol de policarbonato, obtenible de un polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, estearilisocianato (rendimiento 30%);

ésteres, por ejemplo ésteres de polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de etileno y anhídrido de ácido poliisobutensuccínico, ésteres de anhídrido de ácido poliisobutensuccínico, poliéteroles de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno, ésteres de anhídrido de ácido poliisobutensuccínico, polieterol de toluilendiamina, óxido de propileno y óxido de etileno, pre-polímeros de isocianato, por ejemplo pre-polímeros de isocianato de toluilendiisocianato, polieterpoliol de trimetilolpropano y óxido de etileno, oleilamina.

Pueden obtenerse emulsificantes adecuados por ejemplo bajo los siguientes nombres comerciales: Tamol® NN 2901, Tamol® NN 8906, Pluronic® PE 3100, Pluronic® PE 6100, Pluronic® PE 6400, Pluronic® PE 6800, Pluronic® PE 8100, Pluronic® PE 9400, Pluronic® PE10100, Pluronic® PE 10500, Pluronic® RPE 1720, Pluronic® RPE 2035, Pluronic® RPE 2520, Pluronic® RPE 3110, Degressal® SD 20, Degressal® SD 21, Degressal® SD 22, Degressal® SD 23, Degressal® SD 61, Emulan® A, Emulan® OG, Emulan® ELP, Emulan® EL, Emulan® ELH 60, Lutensol® AT 11, Lutensol® AT 25, Lutensol® ATO 50, Lutensol® AT 80, Lutensol® AO 5, Lutensol® AO 8, Lutensol® AO 30, Lutensol® TO 5, Lutensol® TO 8, Lutensol® TO 12, Lutensol® TO 20, Lutensol® TO 30, Lutensol® TO 40, Lutensol® FSA 10, Lutensol® FA 12, Plurafac® LF 120, Plurafac® LF 131, Plurafac® LF 132, Plurafac® LF 223, Plurafac® LF 224, Plurafac® LF 226, Plurafac® LF 231, Plurafac® LF 303, Plurafac® LF 400, Plurafac® LF 401, Plurafac® LF 403, Plurafac® LF 407, Plurafac® LF 431, Plurafac® LF 500, Plurafac® LF 600, Plurafac® LF 711, Plurafac® LF 1300, Plurafac® LF1430, Mazol® 159, Mazol® 300K, Mazol® 80 MGK, Mazol® GMOK, Mazol® GMSK, Mazol® PGO 31 K, Mazol® PGO 104K, Mazol® GMSD K, Mapeg® 200 ML, Mapeg® 400 DO, Mapeg® 400

ES 2 395 751 T3

5 DOT, Mapeg® 400 ML, Mapeg® 400 MO, Mapeg® 400 MOT, Mapeg® 600 DOT, Mapeg® 600 DO, Mapeg® 600 DS, Mapeg® 600 MS, Mapeg® 6000 DS, Mapeg® L61 Dioleate, Mapeg® S40 K, S-Maz® 20, S-Maz® 60, S-Maz® 65, S-Maz® 80, S-Maz® 85, S-Maz® 90, T-Maz® 20, TMaz® 21, T-Maz® 28, T-Maz® 60, T-Maz® 65, T-Maz® 80, T-Maz® 81, T-Maz® 85, T-Maz® 90, PGB®, DABCO® DC5103, DABCO® DC193, Niax Silicon, Tegostab B8423, Tegostab B8433, TDNx15EO, TDNx22EO.

La proporción del emulsificante opcionalmente presente está en el marco de la presente invención comúnmente en 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 0,2 a 10 % en peso, en particular 0,5 a 5 % en peso, referido al peso total de sólido fundible empleado.

10 En tanto se emplee opcionalmente una mezcla de dos o más emulsificantes, en el marco de la presente invención la suma de los emulsificantes está preferiblemente en 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 0,2 a 10 % en peso, en particular 0,5 a 5 % en peso, referido al peso total del sólido fundible empleado.

15 La cantidad necesaria de emulsificante o bien de copolímero depende del diámetro promedio de partícula deseado de la mezcla de partículas de polímero, del contenido deseado de sólido y del peso molecular del emulsificante o bien copolímero (C) empleados. Cuanto mayor sea el diámetro deseado de partículas o menor sea el contenido deseado de sólidos, menos emulsificante o bien copolímero se emplea de acuerdo con la invención.

20 Por ejemplo, la dispersión acorde con la invención contiene el sólido fundible en una cantidad de 2,0 a 70,0 % en peso, preferiblemente de 5,0 a 60,0 % en peso, más preferiblemente de 15,0 a 45,0 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la dispersión. La dispersión acorde con la invención contiene comúnmente al por lo menos un copolímero (C) en una cantidad de 0,1 a 20,0 % en peso, preferiblemente de 1,0-10,0 % en peso, de modo particular preferiblemente de 2,0 a 7,5 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la dispersión. La dispersión acorde con la invención contiene además el por lo menos un polímero líquido, en particular el por lo menos un poliol, en una cantidad de 15,0 a 94,9 % en peso, en particular de 30,0 a 88,0 % en peso, de modo particular preferiblemente de 47,5 a 83,0 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la dispersión.

25 El contenido total de sólidos de las dispersiones de poliol acordes con la invención puede variar en amplios rangos, por ejemplo de 1 a 80 % en peso. Las dispersiones de poliol acordes con la invención exhiben por ejemplo un contenido total de sólidos de 5 a 65 % en peso, ventajosamente de 10 a 50 % en peso.

30 En el marco de la presente invención el contenido de sólidos de las dispersiones es entendido como la relación porcentual de la mezcla de partículas de polímero al polímero líquido empleado. El contenido de sólidos puede ser determinado por ejemplo gravimétricamente a partir de la relación porcentual de la masa de sólidos a la masa total de la dispersión.

De allí que la presente invención se refiere según otra forma de operación también a una dispersión como se describió arriba, donde la dispersión exhibe un contenido de sólidos de 5 a 65 % en peso.

35 De acuerdo con la invención, las partículas presentes en la dispersión acorde con la invención exhiben un diámetro máximo D_{max} inferior a 100 μm , preferiblemente inferior a 20 μm , en particular inferior a 10 μm , determinado por medio de dispersión dinámica de luz, difracción Fraunhofer y/o difracción láser según el método manifestado en WO 03/078496.

40 De acuerdo con la invención, la mezcla de partículas o bien partículas de polímero presente en la dispersión o bien en la dispersión de poliol exhibe preferiblemente un diámetro promedio de partícula de 0,01 a 20,0 μm . De modo particular preferiblemente el diámetro promedio partícula es de 0,05 a 10,0 μm , en particular 0,1 a 5,0 μm , de modo muy particular preferiblemente 0,5 a 3,0 μm , por ejemplo 0,7 a 2,0 μm .

De acuerdo con la invención, la distribución de tamaño de partículas puede ser monomodal, bimodal o multimodal.

De acuerdo con la invención, la dispersión puede contener otros sólidos u otros aditivos, en tanto el contenido de sólidos esté en los rangos arriba indicados.

45 De acuerdo con la invención es posible también que la dispersión de poliol contengan adicionalmente un poliol injerto. Este puede ser añadido por ejemplo a una dispersión de poliol acorde con la invención.

La presente invención se refiere también a un método (V) para la producción de una dispersión acorde con la invención, que incluye las etapas

(A) calentamiento de una mezcla (I) que contiene al menos un sólido fundible, al menos un polímero que es líquido a 25°C y 1013 mbar y al menos un copolímero (C), donde el al menos un copolímero (C) es un

5 copolímero aleatorio constituido por al menos un monómero α , β etilénicamente insaturado y al menos un polímero que puede ser polimerizado de la categoría de los polímeros líquidos elegido de entre el grupo consistente en polioles basados en un alcohol iniciador insaturado, o que son obtenidos mediante reacción de los polioles con ácidos o ésteres o isocianatos insaturados, isocianatos poliméricos que son obtenidos mediante reacción de isocianatos poliméricos terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, pre-polímeros de poliuretano que son obtenidos mediante reacción de pre-polímeros de poliuretano terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, poli(met)acrilatos que son obtenidos mediante reacción de poli(met)acrilatos con alcoholes insaturados, poliisobuteno que es obtenido mediante reacción de PIBSA (anhídrido de ácido poliisobuteno-succínico) con alcoholes insaturados, y mezcla de ellos para obtener una mezcla (II) y

10 (C) enfriamiento de la mezcla (II).

15 El método acorde con la invención permite la producción barata de dispersiones, en particular dispersiones de polioliol, de una manera sencilla. Respecto a los polímeros líquidos, preferiblemente los polioles, los copolímeros (C), el sólido fundible, en particular el polímero termoplástico (P), las cantidades de los componentes individuales y las formas preferidas de operar, aplica lo dicho respecto a las dispersiones acordes con la invención. Adicionalmente pueden emplearse también los emulsificantes y/o copolímeros (C') mencionados.

Preferiblemente en la etapa (A) del método acorde con la invención se calienta la mezcla (I) hasta una temperatura en la cual el sólido empleado fundible, preferiblemente el polímero termoplástico (P) empleado, funde y no se descompone. Preferiblemente los otros componentes empleados no se descomponen a la temperatura elegida.

20 De acuerdo con la invención, el sólido fundible funde con el calentamiento de la mezcla según la etapa (A). En ello, de acuerdo con la invención se forma una emulsión, donde el al menos un copolímero (C) y dado el caso al menos un emulsificante adicional están dispuestos preferiblemente de modo predominante en la superficie límite del sólido fundible y el polioliol. En el marco de la presente invención, preferiblemente la mezcla (II) es una emulsión.

25 La temperatura para la etapa (A) está en general en por lo menos 10 °C, preferiblemente por lo menos 30 °C y de modo particular preferiblemente por lo menos 50°C por encima del punto de fusión del sólido fundible empleado o bien por encima de la temperatura de fusión o ablandamiento del polímero termoplástico (P) empleado.

En el enfriamiento de la mezcla (II) solidifican o cristalizan de acuerdo con la invención las gotitas, donde se forma una mezcla de partículas que incluye por lo menos un sólido fundible, al menos un copolímero (C) y dado el caso un emulsificante adicional.

30 De acuerdo con la invención, en la etapa (A), aparte del calentamiento de la mezcla (I) ocurre una mezcla de modo que el al menos un sólido fundible está presente en el estado fundido en la mezcla (I), preferiblemente en forma de gotas finamente distribuidas.

35 La introducción acorde con la invención del al menos un sólido fundible tiene lugar preferiblemente a elevadas temperaturas mediante fuerte mezcla, preferiblemente mediante agitación con adición del al menos un copolímero (C) y dado el caso un emulsificante adicional. En ello se forma preferiblemente primero una emulsión de gotas fundidas en el polímero líquido. El tamaño de las gotas puede ser controlado mediante la energía de agitación aplicada y tipo y cantidad de copolímero (C) añadido o bien del emulsificante.

40 Mediante el enfriamiento de la emulsión se consolidan las gotas, donde la región compatible del al menos un copolímero (C) y el al menos un sólido fundible se enriquece con polímero líquido en la superficie límite del sólido fundible y puede provocarse así una estabilización de la dispersión obtenida.

45 De acuerdo con la invención, es posible calentar la mezcla que incluye el al menos un sólido fundible y el al menos un polímero líquido, más allá del punto de fusión o zona de fusión del sólido fundible. Esta etapa del proceso puede ocurrir por ejemplo en un recipiente con agitación. También es posible fundir separadamente el al menos un sólido fundible que está presente primero como sólido, por ejemplo en un extrusor, amasador u otro equipo adecuado y conducirlo a continuación por ejemplo con ayuda de bombas conjuntamente con el al menos un polímero líquido. En ambos casos pueden añadirse tanto a la fase continua como también a la fase dispersa las sustancias auxiliares correspondientes a la formulación y posterior aplicación, como surfactantes u otros emulsificantes. También es posible ejecutar estos procesos en equipos a presión, puesto que la aumenta presión de vapor de la fase continua debido a la elevación de la temperatura y puede estar también por encima de la presión ambiente. Una vez se incorporen mutuamente la fase continua y la fase dispersa que contiene el sólido fundido, en el marco de la presente invención se denomina la mezcla también como emulsión cruda.

- 5 La emulsión cruda puede ser tratada entonces en un aparato de emulsificación, donde se desintegran finamente las gotas (denominada emulsificación fina). La etapa de proceso de la emulsificación fina puede ser ejecutada de modo discontinuo, por ejemplo en un recipiente con agitación, o de modo continuo. Las máquinas y equipos que trabajan continuamente para la emulsificación son conocidas por los expertos y son por ejemplo molinos coloidales, máquinas de dispersión de corona dentada y otros mezcladores dinámicos de construcción, homogenizadores de alta presión, bombas con toberas conectadas en serie, válvulas, membranas u otras geometrías de rendija estrecha, mezcladores estáticos, sistemas de micromezcla así como sistemas de emulsificación por ultrasonido. Se emplean preferiblemente máquinas de dispersión con corona dentada u homogenizadores de alta presión.
- 10 Después de la emulsificación fina, puede enfriarse la emulsión fina por debajo del punto de fusión o zona de fusión del sólido fundible. En ello solidifica el sólido en la fase dispersa en forma parte de partículas. Durante o después de la emulsificación fina pueden añadirse a la formulación otras sustancias auxiliares opcionales, como surfactantes, otros emulsificantes o coloides protectores.
- 15 Opcionalmente antes, durante o después del método acorde con la invención para la producción de las dispersiones, pueden añadirse otros agentes auxiliares de formulación. El concepto de agente auxiliar de formulación describe surfactantes, agentes antiespumantes, espesantes, otros emulsificantes, coloides protectores. Para las dispersiones de polioliol determinadas para aplicación de poliuretano pueden añadirse también agentes antioxidantes o estabilizantes.
- 20 Por ejemplo en Schultz S., Wagner G., Urban K., Ulrich J., Chem. Eng. Technol. 2004, 27, No. 4, 361-368, "High-pressure homogenization as a process for emulsion formation", en Urban K., Wagner G., Schaffner D., Röglin D., Ulrich J., Chem. Eng. Technol. 2006, 29, No. 1, 24-31, "Rotor-stator and disc systems for emulsification processes" y en EP 1 008 380 B 1 se describen métodos adecuados para la emulsificación en fundido.
- De acuerdo con la invención, la etapa (A) o etapa (C) o etapa (A) y etapa (C) del método acorde con la invención se ejecutan bajo agitación.
- 25 En una forma preferida de operar del método acorde con la invención, en la etapa (C) no tiene lugar ningún cizallamiento. En el marco de la presente invención, "ningún cizallamiento" significa que no ocurre ninguna entrada de energía, que modifique la estabilidad de la dispersión, es decir no ocurre ninguna entrada de energía durante la cual sea mensurable una dispersión adicional, coalescencia adicional o aglomeración adicional del sólido fundible disperso.
- 30 De allí que según otra forma de operar, la presente invención se refiere también a un método como se describió antes para la producción de una dispersión, donde la etapa (A) del método es ejecutada bajo agitación.
- De acuerdo con la invención, en ello la temperatura en la etapa (A) tiene que estar por encima de la temperatura de fusión del al menos un sólido fundible, en particular del polímero termoplástico (P).
- De acuerdo con la invención, también es posible ejecutar el calentamiento según la etapa (A) en un extrusor, preferiblemente extrusor de doble tornillo.
- 35 Para aplicaciones individuales puede ser ventajoso cuando la partícula exhibe una estrecha distribución de diámetro de partícula. En particular puede ser ventajoso que la dispersión no contenga partículas grandes, es decir partículas con un diámetro superior a 10 μm , que puedan conducir al deterioro en el procesamiento, por ejemplo a la obstrucción de filtros, tamices o toberas. Por ello la dispersión obtenida según el método acorde con la invención es purificada según una forma de operar después del enfriamiento según la etapa (C) mediante una filtración de uno o
- 40 varios pasos. En una forma preferida de operar, el método acorde con la invención exhibe después de la etapa (A) y antes de la etapa (C) la siguiente etapa (B):
- (B) Dispersión de la mezcla (II).
- 45 Los expertos conocen métodos para dispersar la mezcla (II), por ejemplo sistemas de rotor-estator descritos por ejemplo en US 2630274 A, DE 19720959 A1 o Urban, K. et al, Chem. Eng. Technology, 2006, 29, No.1, páginas 24-31, o bien emulsificación con ultrasonido descrita por ejemplo en DE 19756874 A1, o bien emulsificación con membrana descrita por ejemplo en US 7452470 B2, o bien sistemas de alta presión descritos por ejemplo en DE 19856604 A1, DE 10207011205 A1 o Schultz, S. et al, Chem. Eng. Technol. 2004, 27, No. 4, páginas 361-368.
- Con esto, la presente invención se refiere en una forma preferida de operar al método acorde con la invención, donde después de la etapa (A) y antes de la etapa (C) exhibe la siguiente etapa (B):
- 50 (B) Dispersión de la mezcla (II).

Como polímeros líquidos son adecuados para el método acorde con la invención los polímeros arriba mencionados, en particular los polioles antes mencionados. De allí que la presente invención se refiere según otra forma de operar también a un método como se describió antes para la producción de una dispersión de polioli, donde el por lo menos un polioli es elegido de entre el grupo consistente en polieteroles, poliesteroles y mezclas de ellos.

5 Como sólidos fundibles son adecuados para el método acorde con la invención en particular los polímeros termoplásticos (P) arriba mencionadas. De allí que la presente invención se refiere según otra forma de operar también a un método como se describió arriba para la producción de una dispersión de polioli, donde el por lo menos un polímero termoplástico (P) es elegido de entre el grupo consistente en poliestireno, polietileno y polietilentereftalato.

10 De acuerdo con la invención se emplean copolímeros (C) y sólidos fundibles, en particular polímeros termoplásticos (P), en cantidades que corresponden a la relación deseada de mezcla de partículas.

De allí que la presente invención se refiere según otra forma de operar también a un método como se describió arriba para la producción de una dispersión, en particular una dispersión de polioli, donde el al menos un copolímero (C) es empleado en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, referido al peso total del al menos un sólido fundible empleado, en particular del polímero termoplástico (P).

15

La presente invención se refiere además también a un método (V') para la producción de una dispersión acorde con la invención, que incluye las etapas:

(A') calentamiento de una mezcla (I') que contiene al menos un sólido fundible, al menos un polímero que es líquido a 25°C y 1013 mbar y al menos un copolímero (C') para obtener una mezcla (II'),

20 (B) dispersión de la mezcla (II') y

(C) enfriamiento de la mezcla (II') con una velocidad de enfriamiento de al menos 10 K/min.

La etapa (A') de este método acorde con la invención (V') corresponde en principio a la etapa (A) del método acorde con la invención (V) ya mencionado, con la diferencia de que la mezcla (I') aparte de al menos un polímero líquido y al menos un sólido fundible, contiene al menos un copolímero (C') y/o un emulsificante. Respecto al sólido fundible y el polímero líquido, aplica lo dicho arriba.

25

De acuerdo con la invención, en la etapa (A') puede estar presente un emulsificante.

Por ejemplo, en el marco de la presente invención son adecuados como emulsificantes los emulsificantes comunes en el mercado, en particular alcoholes grasos alcoxilados.

30 Como emulsificantes son adecuados en el marco de la presente invención además por ejemplo derivados de ácido sulfónico, por ejemplo sales de sodio de un producto de condensación de ácido naftalenosulfónico-formaldehído con aproximadamente 1-2% de sulfato de sodio o sales de sodio de un producto de condensación de ácido naftalenosulfónico-formaldehído con aproximadamente 3-8% de sulfato de sodio;

35 copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno, por ejemplo copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 10% óxido de etileno (EO) y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 1000g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 10% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 2000g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 40% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 2900g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 80% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 8000g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 10% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 2600g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 40% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 4600g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 10% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 3500g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 50% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 6500g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 20% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 2150g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno-copolímeros con 35% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 4100g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 20% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 3100g/mol, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con 10% EO y un peso molecular (Mw) de aproximadamente 3500g/mol;

40

alcoholes grasos alcoxilados, glicerina alcoxilada, etoxilato de ácido oleico, alcoholes grasos etoxilados, por ejemplo aceite de ricino etoxilado, alcoholes grasos C₁₆C₁₈ etoxilados con 11 unidades de EO, alcoholes grasos C₁₆C₁₈ etoxilados con 25 unidades de EO, alcoholes grasos C₁₆C₁₈ etoxilados con 50 unidades de EO, alcoholes grasos C₁₆C₁₈ etoxilados con 80 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃C₁₅ etoxilados con 5 unidades de EO, oxoalcoholes

50

- 5 C₁₃C₁₅ etoxilados con 8 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃C₁₅ etoxilados con 30 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 5 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 8 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 12 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 20 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 30 unidades de EO, oxoalcoholes C₁₃ etoxilados con 40 unidades de EO, tridecanol N etoxilado con 15 unidades de EO, tridecanol N etoxilado con 22 unidades de EO, oleicamida etoxilada con 10 unidades de EO, oleilamina etoxilada con 12 unidades de EO alcoholes grasos bloqueados terminales con alcóxido, mezclas de monooleato de glicerina y propilenglicol, mezclas de ésteres parciales de ácidos estearílico y palmítico con glicerina etoxilada, en particular con 20 unidades de EO por glicerina, monooleato de triglicerina, tetratoleato de decaglicerina;
- 10 ésteres de ácido dodecanoico y polietilenglicol 200, ésteres de ácido dodecanoico y polietilenglicol 400, ésteres de ácido graso de talol y polietilenglicol 400, monoésteres de ácido dodecanoico y polietilenglicol 400, monoésteres de ácido oleico y polietilenglicol 400, monoésteres de ácido graso de talol y polietilenglicol 400, ésteres de ácido graso de talol y polietilenglicol 600, ésteres de ácido dodecanoico y polietilenglicol 600, ésteres de ácido estearílico y polietilenglicol 600, monoésteres de ácido estearílico y polietilenglicol 600, ésteres de ácido estearílico y polietilenglicol 6000, diésteres de ácido polioxialquilenglicol y ácido oleico, ésteres de laurilsulfato, estearilsulfato y polietilenglicol;
- 15 derivados de sorbitol, por ejemplo monooleato de sorbitol, monoestearato de sorbitol, triestearato de sorbitol, trioleato de sorbitol, monotalato de sorbitol, monolaurato de sorbitol etoxilado, monooctadecanoato de sorbitol etoxilado, trisoctadecanoato de sorbitol etoxilado, polisorbitoles, monooleato de polisorbitol, trisoctadecanoato de polisorbitol, monotalato de polisorbitol;
- 20 poliglicerinbehenato, polieteroles de silicona;
- 25 polioles de policarbonato, por ejemplo un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano u óxido de etileno, octadecenol, dietilcarbonato en la relación (0,75:0,25) : 1 con un peso molecular Mw de aproximadamente 5400 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de etileno, octadecenol, dietilcarbonato en la relación (0,5:0,5) : 1, con un peso molecular Mn: 1200, Mw: 2800 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de etileno, dodecanol, dietilcarbonato en la relación (0,9:0,1:1), con un peso molecular Mn: 5400, Mw: 38600 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de etileno, octadecanol, dimetilcarbonato en la relación (0,7:0,3:1), con un peso molecular Mn: 1940, Mw: 40000 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de etileno, dietilcarbonato, Lutensol TO3 en la relación (1,0: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1340, Mw: 4850 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de etileno, dietilcarbonato, oleilalcohol en la relación (1,0: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1650, Mw: 6100 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de etileno, dietilcarbonato, oleilalcohol en la relación (1,0: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1970, Mw: 12400 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de etileno, dietilcarbonato, oleilalcohol en la relación (1,0: 0,67: 0,17), con un peso molecular Mn: 2440, Mw: 21600 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol en la relación (1,0: 0,9: 0,1), con un peso molecular Mn: 920, Mw: 1950 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol en la relación (1,2: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1610, Mw: 4300 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, un alquilo-oxoalcohol etoxilado en la relación (1,0: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1420, Mw: 4830 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de Lupranol 1301, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,8: 0,2), con un peso molecular Mn: 1650, Mw: 7200 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,7: 0,3), con un peso molecular Mn: 1060, Mw: 7370 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,6: 0,4), con un peso molecular Mn: 610, Mw: 2870 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de Lupranol 1301, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,85: 0,15), con un peso molecular Mn: 510, Mw: 3850 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,85: 0,15), con un peso molecular Mn: 3650, Mw: 15100 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, oleilalcohol (1,0: 0,6: 0,4), con un peso molecular Mn: 1100, Mw: 7300 g/mol, un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, estearilisocianato (100% rendimiento), un polioli de policarbonato, obtenible de un polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de propileno, dietilcarbonato, estearilisocianato (30% rendimiento);
- 55 ésteres, por ejemplo ésteres de polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de etileno y anhídrido de ácido poliisobutensuccínico, ésteres de anhídrido de ácido poliisobutensuccínico, polieterol de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno, ésteres de anhídrido de ácido poliisobutensuccínico, polieterol de toluidiamina, pre-polímeros de isocianato óxido de propileno y óxido de etileno, por ejemplo pre-polímeros de isocianato de toluidiisocianato, polieterpolioli de trimetilolpropano y óxido de etileno, oleilamina.

Como copolímeros (C') son adecuados por ejemplo:

Copolímeros de butilacrilato, estireno, un polietéropoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 1:1:1), copolímeros de butilacrilato, estireno, un polietéropoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 1:2:1), copolímeros de butilacrilato, estireno, un polietéropoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 2:2:1), copolímeros de butilacrilato, estireno, un polietéropoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 4:4:1), copolímeros de butilacrilato, estireno, un polietéropoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 4:4:1), copolímeros de butilacrilato, estireno, un polietéropoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 8:1) copolímeros de butilacrilato, estireno, un polietéropoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 8:8:1) con bajo peso molecular, copolímeros de estireno, estearilacrilato, un polietéropoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 1:1:1), copolímeros de estearilacrilato, un polietéropoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 1:1:1), copolímeros de butilacrilato, estearilacrilato, un polietéropoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 1:1:1), copolímeros de estearilacrilato, hidroxietilacrilato, un polietéropoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y poliéterpoliol, copolímeros de estearilacrilato, hidroxietilacrilato, un polietéropoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y poliéterpoliol, copolímeros de estearilacrilato, hidroxipropilacrilato, un polietéropoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y poliéterpoliol, copolímeros de estearilacrilato, estireno y un polietéropoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y poliéterpoliol, copolímeros de estearilacrilato, acrilonitrilo y un polietéropoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y poliéterpoliol, copolímeros de alcoholes grasos insaturados (C₁₂-C₃₀) de alcoholes grasos (C₁₂-C₃₀) y meta-isopropenilbencilisocianato, un polietéropoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y poliéterpoliol, copolímeros de alcoholes grasos insaturados (C₁₂-C₃₀) de alcohol graso (C₁₂-C₃₀) y meta-isopropenilbencilisocianato, estireno, un polietéropoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y poliéterpoliol, copolímeros de alcoholes grasos insaturados (C₁₂-C₃₀) de alcohol graso (C₁₂-C₃₀) y meta-isopropenilbencilisocianato, acrilonitrilo, un polietéropoliol insaturado de hidroxietilacrilato, diisocianato y poliéterpoliol, copolímeros de alcoholes grasos insaturados (C₁₂-C₃₀) de alcohol graso (C₁₂-C₃₀) y meta-isopropenilbencilisocianato, un polietéropoliol insaturado de meta-isopropenilbencilisocianato y poliéterpoliol, copolímeros de alcoholes grasos insaturados (C₁₂-C₃₀) de alcohol graso (C₁₂-C₃₀) y meta-isopropenilbencilisocianato, estireno, un polietéropoliol insaturado de meta-isopropenilbencilisocianato y poliéterpoliol.

El copolímero (C') puede ser producido según todos los métodos conocidos por los expertos. Por ejemplo en "Anionic synthesis of well-defined poli[(styrene)-block-(propylene oxide) block copolymers"; R. P. Quirk, G. M. Lizarraga; *Macrom. Chem. a. Phys.*, 2001, 1395 - 1404 se describen métodos adecuados.

Los copolímeros acordes con la invención exhiben preferiblemente un peso molecular en el rango de 3000 a 30000 g/mol, en particular de 6000 a 15000 g/mol. Comúnmente, los pesos moleculares se determinan por medio de GPC.

Emulsificantes/copolímeros (C') adecuados son obtenibles por ejemplo bajo los siguientes nombres comerciales: Tamol® NN 2901, Tamol® NN 8906, Pluronic® PE 3100, Pluronic® PE 6100, Pluronic® PE 6400, Pluronic® PE 6800, Pluronic® PE 8100, Pluronic® PE 9400, Pluronic® PE10100, Pluronic® PE 10500, Pluronic® RPE 1720, Pluronic® RPE 2035, Pluronic® RPE 2520, Pluronic® RPE 3110, Degressal® SD 20, Degressal® SD 21, Degressal® SD 22, Degressal® SD 23, Degressal® SD 61, Emulan® A, Emulan® OG, Emulan® ELP, Emulan® EL, Emulan® ELH 60, Lutensol® AT 11, Lutensol® AT 25, Lutensol® AT 50, Lutensol® AT 80, Lutensol® AO 5, Lutensol® AO 8, Lutensol® AO 30, Lutensol® TO 5, Lutensol® TO 8, Lutensol® TO 12, Lutensol® TO 20, Lutensol® TO 30, Lutensol® TO 40, Lutensol® FSA 10, Lutensol® FA 12, Plurafac® LF 120, Plurafac® LF 131, Plurafac® LF 132, Plurafac® LF 223, Plurafac® LF 224, Plurafac® LF 226, Plurafac® LF 231, Plurafac® LF 303, Plurafac® LF 400, Plurafac® LF 401, Plurafac® LF 403, Plurafac® LF 407, Plurafac® LF 431, Plurafac® LF 500, Plurafac® LF 600, Plurafac® LF 711, Plurafac® LF 1300, Plurafac® LF1430, Mazol® 159, Mazol® 300K, Mazol® 80 MGK, Mazol® GMOK, Mazol® GMSK, Mazol® PGO 31 K, Mazol® PGO 104K, Mazol® GMSD K, Mapeg® 200 ML, Mapeg® 400 DO, Mapeg® 400 DOT, Mapeg® 400 ML, Mapeg® 400 MO, Mapeg® 400 MOT, Mapeg® 600 DOT, Mapeg® 600 DO, Mapeg® 600 DS, Mapeg® 600 MS, Mapeg® 6000 DS, Mapeg® L61 Dioleate, Mapeg® S40 K, S-Maz® 20, S-Maz® 60, S-Maz® 65, S-Maz® 80, S-Maz® 85, S-Maz® 90, T-Maz® 20, T-Maz® 21, T-Maz® 28, T-Maz® 60, T-Maz® 65, T-Maz® 80, T-Maz® 81, T-Maz® 85, T-Maz® 90, PGB®, DABCO® DC5103, DABCO® DC193, Niaux Silicon, Tegostab B8423, Tegostab B8433, TDNx15EO, TDNx22EO.

De acuerdo con la invención pueden emplearse también dos o más de los mencionados emulsificantes/copolímeros (C').

En el marco del método (V') según la presente invención, la proporción del emulsificante/copolímero (C') es comúnmente 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 0,2 a 10 % en peso, en particular 0,5 a 3 % en peso, referido al peso total de sólido fundible empleado.

5 En tanto se emplee una mezcla de dos o más emulsificantes/copolímeros (C'), en el marco del método (V') según la presente invención, la suma de los emulsificantes es preferiblemente 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 0,2 a 10 % en peso, en particular 0,5 a 5 % en peso, referida al peso total de sólido fundible empleado.

10 La cantidad necesaria de emulsificante o bien del copolímero (C') depende el diámetro promedio de partículas o bien de mezcla de partículas de polímero deseados, del contenido de sólidos y del peso molecular del emulsificante o bien copolímero (C') empleados. Cuanto mayor sea el diámetro deseado de partícula deseado, menos emulsificante o bien copolímero se emplea de acuerdo con la invención.

En la etapa (C) del método acorde con la invención (V') se enfría la mezcla (II') obtenida en la etapa (A') con una tasa de enfriamiento de al menos 10 K/min, preferiblemente al menos 20 k/min, de modo particular preferiblemente 60 K/min.

15 En la etapa (C) del método acorde con la invención (V') se enfría la mezcla (II'') obtenida en la etapa (A') con una tasa de enfriamiento de máximo 2000 K/min, preferiblemente máximo 1000 k/min, de modo particular preferiblemente máximo 500 K/min.

20 Mediante dispositivos conocidos por los expertos pueden alcanzarse las muy altas tasas de enfriamiento acordes con la invención en la etapa (C) del método (V'), por ejemplo mediante los siguientes intercambiadores de calor (IC) para el enfriamiento: IC doble tubo, IC de placas, IC de haz de tubos, IC de tubo en U (forma especial del haz de tubos), IC en espiral, enfriamiento directo mediante introducción de refrigerantes que se pueden evaporar, medio de enfriamiento no miscible, fase fría continua, enfriamiento directo mediante conducción de la corriente de producto a través de "túnel frío", por ejemplo introducción del producto en un medio frío, por ejemplo un gas, aplicación sobre enfriadores de bandas, por ejemplo como película delgada, aplicación sobre enfriadores de rodillos, por ejemplo como película delgada y combinaciones de estas formas de operar.

25 Mediante el enfriamiento muy rápido en la etapa (C) del método acorde con la invención (V') es posible obtener una dispersión de poliol disperso de manera muy estable y homogénea. Con ello es posible mediante el método acorde con la invención (V') que el enfriamiento pueda ocurrir sin la introducción de fuerzas de corte en la mezcla (II').

En una forma preferida de operar del método acorde con la invención (V') en la etapa (C) no tiene lugar ningún cizallamiento.

30 El procesamiento de la dispersión presente después de la etapa (C) puede ocurrir según métodos mencionados relacionados con el método (V), por ejemplo filtración.

35 Las dispersiones producidas mediante los métodos (V) y (V') o bien dispersiones de poliol se distinguen en razón del método para su producción por el empleo de emulsificantes baratos disponibles en el comercio, que previenen la coalescencia y aglomeración. De allí que la presente invención se refiere también a dispersiones, preferiblemente dispersiones de poliol, que pueden ser producidas mediante métodos acordes con la invención (V) y (V').

Las dispersiones o bien dispersiones de poliol o bien las dispersiones que pueden ser obtenidas de acuerdo con el método acorde con la invención, acordes con la invención son adecuadas para diferentes aplicaciones. En ello, dependiendo del campo de aplicación, las dispersiones o bien dispersiones de poliol acordes con la invención pueden contener otros aditivos y sustancias auxiliares.

40 Las dispersiones o bien dispersiones de poliol o bien dispersiones obtenibles según el método acorde con la invención, acordes con la invención pueden ser empleadas por ejemplo como materias primas para barnices para la industria de los automóviles, como diluyentes para reactivos o agentes entrelazantes. Para tales aplicaciones son adecuadas en particular las dispersiones que contienen como polímero líquido isocianatos poliméricos.

45 Las dispersiones o bien dispersiones de poliol acordes con la invención son adecuadas además como materias primas para la dispersión en pinturas para la construcción, masas para el sellado, cemento, papel, textiles, cuero, materias primas para adhesivos. Para tales aplicaciones son adecuadas en particular las dispersiones que como polímero líquido contienen poliácridatos, polímeros que formar películas o pre-polímeros de poliuretano.

50 Las dispersiones o bien dispersiones de poliol acordes con la invención son adecuadas además como aditivos propelentes o revestimientos para techos. Para tales aplicaciones son adecuadas en particular las dispersiones que como polímero líquido contienen poliisobuteno.

Las dispersiones de polioliol o bien las dispersiones de polioliol obtenibles según un método acorde con la invención son adecuadas en particular para la producción de poliuretanos.

De allí que la presente invención se refiere también al empleo de una dispersión de polioliol como la descrita antes o una dispersión de polioliol obtenible según un método como se describió antes, para la producción de poliuretanos.

5 Mediante el empleo de las dispersiones de polioliol acordes con la invención para la producción de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano, pueden influirse de modo positivo en el comportamiento de la espuma, en particular en el comportamiento de apertura de las celdas. Debido a la fase dispersa, por consiguiente a los sólidos en la dispersión de polioliol, se presenta elevación de la dureza de la espuma de poliuretano en comparación con espumas que son producidas sin adición de las dispersiones de polioliol acordes con la invención.

10 Básicamente, los expertos conocen métodos y aditivos para la producción de poliuretanos. Comúnmente se hacen reaccionar por lo menos un componente de polioliol y por lo menos un poliisocianato.

De allí que la presente invención se refiere también a un método para la producción de un poliuretano, donde por lo menos una dispersión de polioliol como se describió antes o una dispersión de polioliol obtenible según un método como se describió antes, reacciona con por lo menos un poliisocianato.

15 La producción de los poliuretanos ocurre de acuerdo con la invención en particular mediante reacción de poliisocianatos inorgánicos y/u orgánicos modificados con las dispersiones de polioliol acordes con la invención descritas arriba y dado el caso otros compuestos que exhiben átomos de hidrógeno reactivos respecto a los isocianatos, en presencia de catalizadores, dado el caso agua y/u otros agentes propelentes y dado el caso otras sustancias auxiliares y aditivos.

20 De acuerdo con la invención, las dispersiones de polioliol acordes con la invención o las dispersiones de polioliol obtenibles según un método acorde con la invención pueden ser empleadas solas o conjuntamente con por lo menos otro polioliol o conjuntamente con por lo menos un polioliol injerto o conjuntamente con por lo menos otro polioliol y por lo menos un polioliol injerto.

25 Aparte de las dispersiones de polioliol acordes con la invención, en lo que sigue se enumeran en detalle otros componentes de partida que pueden ser utilizados:

Como poliisocianatos pueden emplearse de acuerdo con la invención básicamente todos los poliisocianatos conocidos por los expertos, en particular isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferiblemente aromáticos.

30 Son adecuados por ejemplo: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo, como 1,12-dodecanodiisocianato, 2-etil-tetrametilen-1,4-diisocianato, 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato y preferiblemente hexametilen-1,6-diisocianato; diisocianatos cicloalifáticos, como ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato así como cualquier mezcla de estos isómeros, l-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2, 4'-diclohexilmetanodiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferiblemente di y poliisocianatos aromáticos, como por ejemplo 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos, polifenilpolimetilendiisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y tolulendiisocianatos.

40 Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden ser empleados individualmente o en forma de sus mezclas.

Se emplean preferiblemente tolulendiisocianato, mezclas de isómeros de difenilmetanodiisocianato, mezclas de difenilmetanodiisocianato y MDI crudo o tolulendiisocianato con difenilmetanodiisocianato y/o MDI crudo. De modo particular se emplean preferiblemente mezclas de isómeros de con fracciones de 2,4'-difenilmetanodiisocianato de por lo menos 30 % en peso.

45 Frecuentemente se emplean también los denominados isocianatos polivalentes modificados, es decir productos que son obtenidos mediante transformación química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. Como ejemplos se mencionan di- y/o poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona y/o uretano. En detalle, entran en consideración por ejemplo: poliisocianatos orgánicos, preferiblemente aromáticos que contienen grupos uretano, con contenidos de NCO de 43 a 15 % en peso, preferiblemente de 31 a 21 % en peso referido al peso total, mediante reacción por ejemplo con dioles de bajo peso molecular, trioles, dialquilenglicoles, trialquilenglicoles o polioxilalquilenglicoles con pesos moleculares promedio de hasta 6000 g/mol, en particular con

5 pesos moleculares promedio de hasta 1500 g/mol, 4,4'-difenilmetanodiisocianato modificado, mezclas de 4,4'- y 2,4'-difenilmetanodiisocianato modificados o MDI crudo modificado o 2, 4- o bien 2,6-toluidendiisocianato. En ello, los di- o bien polioxilalquilenglicoles pueden ser empleados individualmente o como mezclas, por ejemplo se mencionan: dietilen-, dipropilenglicol, polioxietilen-, polioxipropilen- y polioxipropilenpolioxietenglicole, -trioles y/o -tetroles. Son adecuados también pre-polímeros que contienen grupos NCO con contenidos de NCO de 25 a 35 % en peso, preferiblemente de 21 a 14 % en peso, referido al peso total, producidos de poliéster- y/o preferiblemente polieterpolioles y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, mezclas de 2,4'- y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianatos o MDI crudo. Son adecuados además poliisocianatos líquidos que contienen grupos carbodiimida y/o anillos isocianurato con contenidos de NCO de 43 a 15 % en peso, preferiblemente 31 a 21 % en peso, referido al peso total, por ejemplo a base de 4,4'-, 2,4'- y/o 2, 2'-difenilmetanodiisocianato y/o 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianato.

Los poliisocianatos modificados pueden estar mezclados de acuerdo con la invención también mutuamente o con poliisocianatos orgánicos no modificados como por ejemplo 2,4'-, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, MDI crudo, 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianato.

15 De modo particular son adecuados como poliisocianatos orgánicos modificados los pre-polímeros que contienen grupos NCO, que se forman ventajosamente de la reacción de los isocianatos con polioles así como dado el caso otros compuestos con grupos funcionales reactivos frente a los isocianatos.

Aparte de las dispersiones de poliol acordes con la invención arriba descritas, se añaden dado el caso otros compuestos que exhiben átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos.

20 Para esto entran en consideración por ejemplo compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos. En ello se emplean convenientemente aquellos con un número de grupos funcionales de 2 a 8, preferiblemente 2 a 3, y un peso molecular promedio de 300 a 8000, preferiblemente de 300 a 5000. En ello, el número hidroxilo de los compuestos de polihidroxilo está como regla en 20 a 160 y preferiblemente 28 a 70.

25 Los compuestos de polihidroxilo que pueden ser utilizados de acuerdo con la invención, por ejemplo polieterpolioles, son producidos según métodos conocidos. Por ejemplo, ellos pueden ser producidos mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, como por ejemplo hidróxido de sodio o potasio o alcoholatos alcalinos, como por ejemplo metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio como catalizadores y con adición de por lo menos una molécula iniciadora que exhibe 2 a 8, preferiblemente 2 a 3, átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos Lewis, como pentacloruro de antimonio, boro fluoruro-eterato entre otros, o tierra descolorante como catalizadores. Así mismo pueden producirse compuestos de polihidroxilo mediante catálisis con cianuros de doble metal de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo. Para propósitos especiales de uso pueden estar integrados también iniciadores monofuncionales en la estructura de poliéter.

35 Son óxidos de alquileo adecuados por ejemplo tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o bien 2,3-butileno, óxido de estireno y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden ser empleados individualmente, alternativamente uno después de otro o como mezclas.

40 Como moléculas iniciadoras entran en consideración por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, dado el caso N-mono-, N,N y N,N'-dialquilsustituidas con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, como dado el caso etilendiamina, dietilentriamina, trientetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o bien 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiamina, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluidendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano dialquilsustituidas. Como moléculas iniciadoras entran además en consideración: alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas, como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, trialcanolaminas, como por ejemplo trietanolamina, y amoníaco. Se emplean preferiblemente alcoholes polivalentes, en particular di- y/o trivalentes, como etanodiol, 1,2- y 2,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol.

50 Los polieterpolioles, preferiblemente polioxipropilen- y polioxipropilenpolioxietilenglicoles poseen una funcionalidad de preferiblemente 2 a 8 y en particular 2 a 3 y pesos moleculares promedio de 300 a 8000 g/mol, preferiblemente 300 a 6000 g/mol y en particular 1000 a 5000 g/mol. Los polioxitetrametilenglicoles exhiben por ejemplo un peso molecular promedio de aproximadamente 3500 g/mol.

Los compuestos de polihidroxilo, en particular polieterpolioles, pueden ser empleados individualmente o en forma de mezcla.

Aparte de los polieterpolioles descritos pueden emplearse por ejemplo también polieterpoliaminas y/u otros polioles elegidos de entre el grupo de los poliésterpolioles, polioeterpolioles, poliésteramidas, poliacetales que contienen

grupos hidroxilo y policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo o mezclas de por lo menos dos de los mencionados polioles.

En ello, el número hidroxilo de los compuestos de polihidroxilo es como regla de 20 a 80 y preferiblemente 28 a 70.

5 Poliesterpolioles adecuados pueden por ejemplo ser producidos según métodos comunes a partir de ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono. Comúnmente se realiza la policondensación de ácidos policarboxílicos orgánicos y/o sus derivados con alcoholes polivalentes, ventajosamente en la relación molar de 1 : 1 a 1 : 1,8, preferiblemente de 1 : 1,05 a 1 : 1,2, sin catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, convenientemente
10 en una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón entre otros, en el fundido a temperaturas de 150 a 250°C, preferiblemente 180 a 220°C, dado el caso bajo presión reducida, hasta el número ácido deseado, el cual es ventajosamente inferior a 10, preferiblemente inferior a 2.

15 Como poliacetales que contienen grupos hidroxilo entran en consideración por ejemplo los que pueden ser producidos a partir de glicoles, como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dihidroxi-etoxidifenildimetilmetano, hexanodiol y formaldehído. También mediante polimerización de acetales cíclicos se producen poliacetales adecuados. Como policarbonatos que exhiben grupos hidroxilo entran en consideración aquellos del tipo de por sí conocido, que pueden ser producidos mediante reacción de dioles, como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol con diarilcarbonatos, por ejemplo difenilcarbonato, o fosgeno. Entre las poliesteramidas se cuentan por ejemplo las producidas a partir de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados y/o insaturados o bien sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes saturados y/o insaturados o mezclas de alcoholes polivalentes y aminoalcoholes y/o poliaminas, predominantemente condensados lineales. Las polieterpoliaminas pueden ser producidas a partir de los polieterpolioles arriba mencionados según métodos conocidos. Como ejemplos se mencionan la introducción de grupos cianoalquilo en polioxialquilenpolioles y subsiguiente hidrogenación del nitrilo formado o la introducción parcial o total de grupos amino en polioxialquilenpolioles con aminas o amoniaco en
20 presencia de hidrógeno y catalizadores.
25

Los compuestos de polihidroxilo pueden ser empleados individualmente o en forma de mezclas.

Los poliuretanos pueden ser producidos de acuerdo con la invención sin o mediante el empleo de agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrelazamiento.

30 Como agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrelazamiento pueden emplearse dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400 g/mol, preferiblemente 60 a 300 g/mol. Entran en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo etilenglicol, 1,3,-propanodiol, 1,10-decanodiol, o-, m-, p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferiblemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxi-etil)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4- y 1,3,5-trihidroxiciclohexano, trietanolamina, dietanolamina, glicerina y trimetilolpropano y óxidos de polialquileno de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo a base de óxido de etileno y/o 1,2- propileno y dioles y/o trioles mencionados previamente como molécula iniciadora.
35

En tanto para la producción acorde con la invención de los poliuretanos encuentren aplicación agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrelazamiento o mezclas de ellos, se usan estos convenientemente en una cantidad de hasta 10 % en peso, referido al peso de la suma de los compuestos de poliol.

40 Como agentes propelentes pueden emplearse los clorofluorohidrocarburos (CFC) generalmente conocidos de la química de los poliuretanos así como hidrocarburos altamente y/o perfluorados. De acuerdo con la invención pueden emplearse como agentes propelentes además en particular hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos, en particular pentano y ciclopentano o acetales, como por ejemplo metilal y CO₂. Estos agentes propelentes físicos son añadidos comúnmente al componente de poliol. Sin embargo ellos pueden ser añadidos también al componente de isocianato o como combinación tanto del componente de poliol como también del componente de isocianato.
45

Es posible también el empleo de varios agentes propelentes juntos, en particular en forma de una emulsión del componente de poliol. Como emulsificantes, en tanto ellos tengan aplicación, se emplean comúnmente acrilatos oligoméricos, que como grupos laterales tienen unidos radicales polioxialquileno y fluoroalcano y exhiben un contenido de flúor de aproximadamente 5 a 30 % en peso. Tales productos son conocidos suficientemente a partir de la química de los plásticos y se manifiestan por ejemplo en EP 0 351 614 A. En ello a la cantidad empleada del agente propelente o bien la mezcla de agentes propelentes está en 1 a 25 % en peso, preferiblemente 1 a 15 % en peso, referido en cada caso al peso total de los componentes empleados.
50

Además, es posible y común, añadir como agente propelente del componente de polioliol, agua en una cantidad de 0,5 a 15 % en peso, preferiblemente 1 a 5 % en peso, referida al peso total de los componentes empleados. La adición de agua puede ocurrir en combinación con el uso de los otros agentes propelentes descritos.

En el sentido de la invención, como agente propelente se emplea preferiblemente agua.

- 5 Como catalizadores para la producción de poliuretanos se emplean en particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción de átomos reactivos de hidrógeno, en particular compuestos que contienen grupos hidroxilo, con los poliisocianatos orgánicos dado el caso modificados. Entran en consideración compuestos metálicos orgánicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II), y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos.

- 10 Son adecuados por ejemplo dibutilestañodiacetato, dibutilestañodilaurato, dibutilestañomaleato y dioctilestañodiacetato. Los compuestos metálicos orgánicos son empleados solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas. Se mencionan como ejemplo amidinas como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexano-1,6-diamina, pentametildietilentriamina, tetrametildiaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferiblemente 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, y compuestos de aminoalcohol como trietanolamina, trisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina.

- 15 Además, como catalizadores entran en consideración: tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazinas, en particular tris-(N,N-dimetilamino-propil)-s-hexahidrotiazina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio y alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH ubicados lateralmente.

- 20 Preferiblemente se emplea 0,001 a 5 % en peso, en particular 0,05 a 2 % en peso de catalizador o bien de combinaciones de catalizadores, referido al peso total de los constituyentes.

A las mezclas de reacción para la producción acorde con la invención de los poliuretanos pueden añadirse dado el caso otros agentes auxiliares y/o aditivos. Se mencionan por ejemplo agentes retardantes de la llama, estabilizantes, materiales de relleno, colorantes, pigmentos y agentes protectores contra la hidrólisis así como sustancias que tienen efecto fungistático y bacteriostático.

- 30 Son agentes retardantes de la llama adecuados por ejemplo tricresilfosfato, tris-(2-cloroetil)fosfato, tris-(2-cloropropil)-fosfato, tetrakis-(2-cloroetil)-etilendifosfato, dimetilmetanofosfonato, dietilester del ácido dietanolaminometilfónico así como agentes retardantes de la llama que contienen halógenos y libres de halógenos comunes en el mercado. Aparte de los ya mencionados fosfatos sustituidos con halógeno pueden emplearse también agentes retardantes de la llama orgánicos o inorgánicos, como fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expandido o derivados de ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de por lo menos dos agentes retardantes de la llama, como por ejemplo polifosfatos de amonio y melamina así como dado el caso almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina y grafito expandido y/o dado el caso poliésteres aromáticos para protección contra el fuego de los productos de poliadición de poliisocianato. De modo particular ha probado en ello ser efectiva la adición de melamina. En general ha probado ser conveniente emplear 5 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso de los agentes retardantes de la llama para en cada caso 100 % en peso de los otros componentes empleados.

- 40 Como estabilizantes se emplean en particular sustancias superficialmente activas, es decir compuestos que sirven para soportar la homogeneización de los materiales de partida y dado el caso son adecuados también para regular la estructura celular de los poliuretanos. Se mencionan por ejemplo emulsificantes, como las sales de sodio del sulfato de aceite de ricino o ácidos grasos así como las sales de ácidos grasos con aminas, como por ejemplo dietilamina con ácido oleico, dietanolamina con ácido esteárico, dietanolamina con ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácidos dodecilbenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma, como polimerizados mixtos de siloxanoalquilo y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o bien de ácido ricinoleico, aceite sulfonado de castor y aceite de cacahuete, y reguladores de celdas, como parafina, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Se emplean como estabilizantes predominantemente organopolisiloxanos que son solubles en agua. En ello son radicales polidimetilsiloxano, en los cuales se injerta una cadena de poliéter de óxido de etileno y óxido de propileno. Las sustancias superficialmente activas son empleadas comúnmente en cantidades de 0,01 a 5 % en peso, referidas a 100 % en peso de los otros componentes empleados.

5 Como sustancias de relleno, en particular sustancias de relleno con efecto de un refuerzo se entienden las sustancias de relleno orgánicas e inorgánicas comunes de por sí conocidas, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para el mejoramiento del comportamiento ante la abrasión en pinturas, agentes de revestimiento, etc. En detalle, se mencionan por ejemplo: agentes inorgánicos de relleno, como minerales tipo silicatos, por ejemplo silicatos de placas como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotil y talco, óxidos metálicos, como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales metálicas, como tiza, espato pesado y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc, así como vidrio entre otros. Preferiblemente se emplean caolín (arcilla china), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y sulfato de aluminio así como minerales fibrosos naturales y sintéticos, como wolastonita, fibras metálicas y en particular de vidrio de diferente longitud que dado el caso pueden estar encoladas. Como materiales orgánicos de relleno entran por ejemplo en consideración carbón, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polimerizados injertos así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono. Los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos pueden ser empleados individualmente o como mezclas y son empleados de modo ventajoso en la mezcla de reacción en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente 1 a 40 % en peso, referidas al peso de los otros componentes empleados, donde sin embargo el contenido de esteras, fieltros y tejidos de fibras naturales y sintéticas pueden alcanzar valores de hasta 80 % en peso.

20 Otros datos sobre las otras sustancias auxiliares y aditivos comunes arriba mencionados, pueden ser tomados por ejemplo de la monografía de J. H. Saunders y K. C. Frisch "High Polymers" volumen XVI, "Polyurethanes", partes 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 o bien 1964, o del manual de plásticos arriba citado, "Polyurethanes", volumen VII, editorial Hanser Munich, Viena, 1ª a 3ª edición.

25 Para la producción de los poliuretanos acordes con la invención entran en reacción los poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados, las dispersiones de polioliol y dado el caso los otros compuestos que exhiben átomos reactivos de hidrógeno respecto a los isocianatos así como otros componentes, en tales cantidades que la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los otros componentes es inferior a 0,95: 1, preferiblemente inferior a 0,70 : 1.

30 Las espumas de poliuretano pueden ser producidas por ejemplo según el método de un paso, por ejemplo con ayuda de técnicas de alta presión o de baja presión en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo moldes metálicos. Es común también la aplicación continua de la mezcla de reacción sobre líneas de transporte adecuadas o la introducción discontinua en moldes abiertos de bloque para la generación de bloques de espuma.

Las formas de espuma pueden ser producidas también según el método de dos componentes.

Los bloques de espuma son producidos comúnmente según el método de multicomponentes. En la producción de espumas en bloques, los productos de reacción son combinados en una cabeza de mezcla y añadidos directamente o sobre una bandeja sobre la pista abierta de la espuma.

35 En ello, las temperaturas están preferiblemente entre 20 y 25 °C.

40 Los componentes de partida son mezclados a una temperatura de 15 a 90 °C, preferiblemente de 20 a 60 °C y en particular de 20 a 35 °C e introducidos en el molde abierto o dado el caso en el molde cerrado bajo presión o aplicados en una estación continua de trabajo sobre una banda que incorpora la masa de reacción. La mezcla puede ser ejecutada mecánicamente por medio de un agitador, por medio de un tornillo de agitación o mediante mezcla bajo presión elevada en una tobera. La temperatura del molde está convenientemente en 20 a 110 °C, preferiblemente 30 a 60 °C y en particular 35 a 55 °C.

45 Las espumas de poliuretano exhiben ventajosamente una densidad de 10 a 150 kg/m³, preferiblemente de 40 a 60 kg/m³ en la formación de la espuma y preferiblemente de 14 a 100 kg/m³ y en particular de 20 a 80 kg/m³ en los bloques de espuma. Entonces el endurecimiento por deformación está en el rango de 1 a 20 kPa, preferiblemente en 1,5 a 12 kPa.

Las dispersiones de polioliol acordes con la invención poseen un buen comportamiento de fluidez bajo fuerte carga de corte y de allí que son adecuadas en particular para la producción de espumas de poliuretano. Mediante ello se eleva la velocidad de filtración en la purga de la dispersión de polioliol después de la producción o para iguales tasas de flujo se requiere menor superficie de filtro.

50 Además, ellas muestran una elevada estabilidad al almacenamiento y muy buenas propiedades de procesamiento en el procesamiento posterior para dar productos de poliuretano. En formas de espuma con geometrías complicadas (espuma para tapicería de espaldares de automóviles, formas para asientos de automóviles, etc.) la mezcla de reacción fluye bien, lo cual conduce a una disminución de la formación de cavidades.

- 5 Debido al comportamiento mejorado en el cierre de celdas durante el uso de las dispersiones de poliol acordes con la invención, por ejemplo en recetas de formación de espuma en frío puede limitarse el uso de polioles de apertura de la celda y otros agentes auxiliares de proceso, lo cual hace más barata la receta, neutraliza una posible fuente de errores de dosificación y mejora las propiedades de formación de espuma. Son de resaltar por ejemplo la elongación mejorada de ruptura y la resistencia mejorada al rasgado en las formas de espuma o bien mejores valores de fuerza tensil, elongación y deformación remanente a la presión para espumas convencionales en bloque con capacidad de carga elevada.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

- 10 Como copolímeros (C) acordes con la invención se obtienen los siguientes copolímeros 1 a 18 mediante polimerización por radicales libres. En la tabla 1 se indican en % en peso las proporciones de los monómeros individuales en los copolímeros.

Tabla 1

Nr.	Estearil-acrilato [% en peso]	Estireno [% en peso]	Butil-acrilato	Acrlonitrilo	Polieterol-macrómero [% en peso]	M [g/mol]
1	44,44	44,44	-	-	11,12	18100
2	88,88	-	-	-	11,12	9600
3	33,33	33,33	-	-	33,33	19200
4	33,33	33,33	-	-	33,33	9300
5	50,00	-	-	-	50,00	14900
6	33,33	-	33,33	-	33,33	13900
7	33,33	-	33,33	-	33,33	9400
8	50,00	-	-	-	50,00	11800
9	33,33	-	33,33	-	33,33	3800
10	33,33	-	33,33	-	33,33	45800
11	33,33	-	33,33	-	33,33	10700
12	33,33	-	33,33	-	33,33	13100
13	50,00	-	-	-	50,00	12600
14	16,53	33,33	-	-	49,53	30000
15	20,33	20,33	-	-	59,33	68800
16	30,33	-	-	-	69,67	38100
17	15,33	15,33	-	-	59,33	10000
18	33,33	-	-	33,33	33,33	-

- 15 El peso molecular es determinado por GPC con estándar de poliestireno.

Con los copolímeros (C) se producen dispersiones de poliol acordes con la invención.

1) Se colocan los componentes de la dispersión en un recipiente con agitación a temperatura ambiente. Cuando no es posible la colocación a temperatura ambiente debido a la elevada viscosidad, se calientan previamente los reactivos.

2) En caso de que los componentes de la dispersión no sean colocados a esta temperatura, ocurre el calentamiento de la mezcla de componentes bajo agitación a 130 °C o bien a una temperatura que es más alta que la temperatura de fusión de la fase dispersa.

3) Se homogeniza la mezcla en una máquina de dispersión por corona dentada o por ultrasonido.

5 4) Se retira el homogeneizador, se traslada el material a un recipiente de recolección y se enfría a temperatura ambiente.

En la tabla 2 se representan las mezclas de las dispersiones de poliol individuales.

Las distribuciones de tamaño de partículas son medidas con un Malvern Mastersizer. Los valores individuales significan:

10 d10: 10% del volumen total de las partículas tiene un diámetro que es inferior al valor indicado

d50: 50% del volumen total de las partículas tiene un diámetro que es inferior al valor indicado

d90: 90% del volumen total de las partículas tiene un diámetro que es inferior al valor indicado

Tabla 2

Nr.	Copolímero (de Tabla 1) [g]																Polímero (P) [g]	Poliol [g]	TGV Malvern		
	4	6	7	8	9	10	11	14	15	16	d10	d50	d90								
2.1	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,36	20,72	59,85			
2.2	-	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,45	55,921	178,90			
2.3	-	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,75	65,90	172,47			
2.4	-	-	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,87	116,43	467,35			
2.5	-	-	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,19	119,07	329,71			
2.6	-	-	-	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,86	103,79	351,03			
2.7	-	-	-	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,79	107,98	329,63			
2.8	-	-	-	-	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,31	47,86	164,31			
2.9	-	-	-	-	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,88	28,28	79,70			
2.10	-	-	-	-	-	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,18	6,46	31,06			
2.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,34	-	-	-	-	-	2,85	68,47	173,69			
2.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,75	-	-	-	-	-	4,21	75,62	203,97			
2.13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,34	-	-	-	-	1,14	4,81	50,92			
2.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,75	-	-	-	-	1,03	2,24	7,90			
2.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,34	-	-	-	1,44	10,03	22,07			
2.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,75	-	-	-	1,14	3,29	9,55			
2.17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,34	-	1,18	4,52	32,81			

En las tablas 3 y 4 se proyectan dispersiones de poliol acordes con la invención que contienen adicionalmente un emulsificante

Tabla 3

Nr.	Copolímero (C) (de la Tabla 1) [g]																T-Maz	Polímero	Poliol [g]	TGV Malvern		
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	14	15	16	d10	d50	d90							
3.1	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	1,91	38,41	213,94		
3.2	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	2,18	49,07	216,64		
3.3	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	3,57	68,87	131,11		
3.4	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	2,85	28,41	79,85		
3.5	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	2,97	59,53	214,12		
3.6	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	2,90	80,22	215,89		
3.7	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	4,77	77,87	193,56		
3.8	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	4,92	94,65	226,48		
3.9	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	3,35	87,43	283,70		
3.10	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	4,91	112,48	316,70		
3.11	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	5,80	126,18	370,47		
3.12	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	3,86	84,52	245,34		
3.13	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	4,94	92,34	246,53		
3.14	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	5,26	120,62	463,08		
3.15	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	3,25	84,36	193,82		
3.16	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	2,37	58,70	137,47		
3.17	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	11,285	2,06	45,15	104,02		
3.18	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	11,285	2,24	43,77	93,86		
3.19	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	11,285	1,74	25,91	59,41		
3.20	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	11,285	1,32	13,27	47,36		
3.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	11,285	3,17	99,17	209,36		

(continuación)

Nr.	Copolímero (C) (de la Tabla 1) [g]																T-Maz	Polímero	Poliol [g]	TGV Malvern		
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	d10				d50	d90	
3.22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	0,17	3,375	11,285	1,91	13,32	106,76	
3.23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	0,07	3,375	11,285	1,30	8,62	19,35	
3.24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	0,27	3,375	11,285	2,24	47,76	100,73	
3.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	0,17	3,375	11,285	2,19	25,37	65,22	
3.26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	0,07	3,375	11,285	1,70	13,31	26,67	
3.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	0,27	3,375	11,285	1,69	23,26	59,50	
3.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	0,17	3,375	11,285	1,22	9,62	38,78	
3.29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	0,27	3,375	11,285	1,16	3,61	22,57	

Tabla 4

Nr.	Copolímero (C) (de Tabla 1) [g]																Mazol PG03 1K [g]	Polímero (P) [g]	Poliol [g]	TGV Malvern		
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	d10				d50	d90	
4.1	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	3,375	11,285	1,27	6,36	29,74
4.2	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	3,375	11,285	1,35	9,31	37,67
4.3	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	3,375	11,285	1,47	15,54	59,51
4.4	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	3,375	11,285	8,04	142,74	580,12
4.5	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	3,375	11,285	1,67	15,22	98,43
4.6	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	3,375	11,285	1,48	23,44	67,56

(continuación)

Nr.	Copolímero (C) (de Tabla 1) [g]																Mazol PG031K [g]	Polímero (P) [g]	Poliol [g]	TGV Malvern	
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	14	15	16	d10	d90						
4.7	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	3,375	11,285	2,11	23,98	58,31		
4.8	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	3,375	11,285	1,19	8,90	31,59		
4.9	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	3,375	11,285	1,32	10,36	37,67		
4.10	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	3,375	11,285	1,23	8,80	33,19		
4.11	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	3,375	11,285	1,39	11,49	39,73		
4.12	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	3,375	11,285	2,33	37,98	127,41		
4.13	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	0,27	3,375	11,285	1,45	15,75	68,73		
4.14	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	0,17	3,375	11,285	1,37	14,15	53,02		
4.15	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	0,07	3,375	11,285	1,67	31,47	138,65		
4.16	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	0,27	3,375	11,285	1,33	11,93	47,27		
4.17	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	0,17	3,375	11,285	1,45	16,35	893,18		
4.18	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	0,07	3,375	11,285	1,85	39,14	177,29		
4.19	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	0,27	3,375	11,285	1,51	14,36	683,76		
4.20	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	0,17	3,375	11,285	1,47	15,99	639,76		
4.21	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	0,07	3,375	11,285	2,32	45,69	924,51		
4.22	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	0,27	3,375	11,285	1,16	7,43	23,95		
4.23	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	0,17	3,375	11,285	1,12	6,55	20,94		
4.24	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	0,07	3,375	11,285	1,20	7,09	31,14		
4.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	0,27	3,375	11,285	1,29	11,10	43,95		
4.26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	0,17	3,375	11,285	1,39	14,94	48,29		
4.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	0,07	3,375	11,285	1,61	23,16	73,05		
4.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	0,27	3,375	11,285	1,34	10,95	52,47		
4.29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	0,17	3,375	11,285	1,39	8,87	27,83		

(continuación)

Nr.	Copolímero (C) (de Tabla 1) [g]																Mazol PG031K [g]	Polímero (P) [g]	Poliol [g]	TGV Malvern		
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	14	15	16	d10	d50	d90						
4.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	0,07	3,375	11,285	1,32	8,76	20,81		
4.31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	0,27	3,375	11,285	1,33	9,55	43,00		
4.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	0,17	3,375	11,285	1'16	7,46	27,82		
4.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	0,17	3,375	11,285	1,56	11,75	24,82		
4.34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	0,07	-	0,27	3,375	11,285	1'19	6,93	18,33		
4.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	0,17	-	0,17	3,375	11,285	1,08	4,49	11'16		
4.36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	0,27	-	0,07	3,375	11,285	1,22	5,55	35,02		

Como polímero termoplástico (P) está presente un polietileno de bajo peso molecular. Como poliol se emplea un polieterpoliol de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno.

Los emulsificantes adicionales (tablas 3 y 4) son por un lado un Mazol PGO 31 K, un triglicerin-monooleato, y por otro lado T-Maz 85, un polisorbitol-trisocetadecanoato.

5 Ejemplo 2

Producción de una dispersión acorde con la invención mediante el método (V')

- 1) Se colocan los componentes de la dispersión en un recipiente con agitación a cualquier temperatura /en cualquier estado de la agregación. Cuando la colocación no es posible a temperatura ambiente debido a la elevada viscosidad, se calientan previamente los reactivos.
- 10 2) En caso de que los componentes de la dispersión no sean colocados a esta temperatura, ocurre el calentamiento de la mezcla de componentes bajo agitación a 150 °C o bien a una temperatura que está por encima de la temperatura de fusión de la fase dispersa.
- 15 3) La mezcla es conducida en círculo por cinco pasos teóricos por la máquina de emulsificación (máquina de dispersión de rueda dentada, velocidad periférica aproximadamente 20 m/s), donde el sistema total es atemperado a 150 °C.
- 20 4) Se desactiva el modo circular de operación y se descarga el material del recipiente de proceso sobre la máquina de dispersión de rueda dentada atemperada (150 °C) con una tasa del flujo de 1,2 kg/h +/-20% sobre un enfriador de doble tubo con una superficie de enfriamiento de 0,04 m² a una velocidad de enfriamiento de 60 K/Min. En medio de enfriamiento tiene en ello una temperatura de 15 °C, la temperatura de descarga del enfriador del producto es 25 °C.

Mastersizer (medición de la distribución de tamaño de partículas):

Mastersizer 2000 (principio de la difracción estática de luz); las muestras se diluyen con isopropanol a la concentración requerida para la medición.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión que contiene

(i) al menos un polímero que es líquido a 25°C y 1013 mbar y

5 (ii) al menos una mezcla de partículas de polímero que incluye al menos un sólido fundible y al menos un copolímero (C),

caracterizado porque el al menos un copolímero (C) es un copolímero constituido por al menos un monómero α , β etilénicamente insaturado y al menos un polímero que puede ser polimerizado, de la categoría de los polímeros líquidos elegidos de entre el grupo consistente en polioles, que se basan en un alcohol iniciador insaturado, o son obtenidos mediante reacción de los polioles con ácidos insaturados o ésteres o isocianatos, isocianatos poliméricos, que son obtenidos mediante reacción de isocianatos poliméricos terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, pre-polímeros de poliuretano, que son obtenidos mediante reacción de pre-polímeros de poliuretano terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, poli(met)acrilatos, que son obtenidos mediante reacción de poli(met)acrilatos con alcoholes insaturados, poliisobuteno el cual es obtenido mediante reacción de PIBSA (anhídrido de ácido poliisobuten-succínico) con alcoholes insaturados, y mezclas de ellos.

15 2. Dispersión según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polímero líquido (i) es elegido de entre el grupo consistente en polioles, isocianatos poliméricos, poliácridatos, polímeros que forman películas, pre-polímeros de poliuretano, poliisobuteno y mezclas de ellos.

3. Dispersión según la reivindicación 2, **caracterizada porque** el poliol es elegido de entre el grupo consistente en polieteroles, poliesteroles y mezclas de ellos.

20 4. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el al menos un sólido fundible es elegido de entre el grupo consistente en azufre, urea, fósforo, polímeros termoplásticos (P) y mezclas de ellos.

25 5. Dispersión según la reivindicación 4, **caracterizada porque** el al menos un polímero termoplástico (P) es elegido de entre el grupo consistente en poliestireno, poliestireno sustituido, poli(estireno-co-acrilonitrilo), poliácridato, polimetacrilato, poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliuretanos termoplásticos, copolímeros que contienen al menos dos de los monómeros presentes en los polímeros antes mencionados y mezclas de ellos.

6. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** adicionalmente al menos está presente un emulsificante.

7. Método (V) para la producción de una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6, que incluye las etapas (A)

30 (A) calentamiento de una mezcla (I) que contiene al menos un sólido fundible, al menos un polímero que es líquido a 25°C y 1013 mbar y al menos un copolímero (C), donde el al menos un copolímero (C) es un copolímero aleatorio constituido por al menos un monómero α , β etilénicamente insaturado y al menos un polímero que puede ser polimerizado de la categoría de los polímeros líquidos elegido de entre el grupo consistente en polioles que se basan en un alcohol iniciador insaturado, o son obtenidos mediante reacción de los polioles con ácidos insaturados o ésteres o isocianatos, isocianatos poliméricos que son obtenidos mediante reacción de isocianatos poliméricos terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, pre-polímeros de poliuretano que son obtenidos mediante reacción de pre-polímeros de poliuretano terminados en NCO con hidroxialcoilacrilatos o -metacrilatos, poli(met)acrilatos que son obtenidos mediante reacción de poli(met)acrilatos con alcoholes insaturados, poliisobuteno que es obtenido mediante reacción de PIBSA (anhídrido de ácido poliisobuteno-succínico) con alcoholes insaturados, y mezcla de ellos para obtener una mezcla (II) y

(C) enfriamiento de la mezcla (II).

8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque después de la etapa (A) y antes de la etapa (C) exhibe la siguiente etapa (B):

45 (B) dispersión de la mezcla (II).

9. Método (V') para la producción de una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6, que incluye las etapas:

(A') calentamiento de una mezcla (I') que contiene al menos un sólido fundible, al menos un polímero que es líquido a 25 °C y 1013 mbar y al menos un copolímero (C') para obtener una mezcla (II'),

(B) dispersión de la mezcla (II') y

(C) enfriamiento de la mezcla (II') con una tasa del enfriamiento de al menos 10 K/min.

- 5 10. Método según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** en la etapa (C) no ocurre ningún cizallamiento.
11. Dispersión que puede ser producida mediante un método según una de las reivindicaciones 7 a 10.
12. Empleo de una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6 o de una dispersión que puede ser producida mediante un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10 como materia prima para pinturas para la industria de los automóviles, como materia prima para la dispersión para pinturas para la construcción, masas de sellado, cemento, papel, textil, cuero, materias primas para adhesivos, como aditivos propelentes o revestimientos para techos.
- 10 13. Empleo de una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6 o una dispersión que puede ser producida mediante un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, para la producción de poliuretanos.
- 15 14. Método para la producción de poliuretanos, donde por lo menos una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6 o una dispersión que puede ser producida mediante un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10 reacciona con por lo menos un poliisocianato.