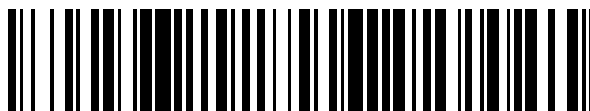


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 555**

51 Int. Cl.:

**C08L 71/00** (2006.01)

**C08G 65/00** (2006.01)

**C08G 18/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2007 E 07822346 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2099865**

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

30 Prioridad:

**09.11.2006 EP 06123735**

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

**02.07.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHNORPFEIL, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 410 555 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Proceso para la producción de dispersiones de polioliol

5 La presente invención se relaciona con dispersiones de polioliol que comprenden al menos un polioliol y por lo menos una mezcla de partículas, de polímero que comprende al menos un polímero termoplástico (P) y por lo menos un copolímero de bloque (B), en donde el copolímero de bloque (B) tiene por lo menos un bloque que es compatible con el polímero termoplástico (P) y al menos un bloque que es compatible con el polioliol, con un proceso para producir dichas dispersiones de polioliol, su uso para producir poliuretanos y un proceso para producir un poliuretano.

Las dispersiones de polioliol se usan frecuentemente en formulaciones de poliuretano a fin de mejorar las propiedades mecánicas, en particular de espumas de poliuretano.

10 Del estado de la técnica se conocen los llamados polioles de injerto, los cuales se producen como matriz mediante copolimerización por radicales libres de, por ejemplo, acrilonitrilo y estireno en polieteroles clásicos. Esta polimerización ocurre en presencia de los llamados macrómeros que están constituidos por una cadena de poliéter estabilizante de dispersión y un grupo de olefina involucrado en la copolimerización. La dispersión producida de esta manera comprende partículas que tienen un diámetro típico de 1 micrómetro y que tienen un núcleo de poliolefina y una coraza de poliéter que es compatible con el polioliol de matriz e impide la aglomeración de las partículas.

15 Los polioles de injerto con partículas pequeñas y una distribución de tamaño de partícula monomodal pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacciones de semilote, tal como se describen en un serie de patentes.

20 La EP 0 221 412 A2 describe dispersiones de polímero de injerto en polioles de polioxialquileno-poliéter para producir espumas de poliuretano. Los polímeros de injerto se preparan mediante polimerización por radicales libres. US 4,568,705 y US 4,522,976 revelan dispersiones de polímero de injerto estables, de baja viscosidad, que se preparan asimismo mediante polimerización por radicales libres en el mismo polioliol. También se revela el uso de los polímeros de injerto para producir poliuretanos.

25 De la WO 01/27185 se conoce un proceso para preparar copolímeros en bloque de poliéter-poliéster, en los que se hacen reaccionar alcoholes de poliéster con óxidos de alquileno usando catalizadores de cianuro de metal múltiple. También se revela su uso para producir poliuretanos.

La WO 031076488 también se refiere a un proceso para preparar alcoholes de poliéter usando al menos un catalizador de cianuro de metal doble. Además se describen procesos para producir poliuretanos usando los alcoholes de poliéter allí revelados.

30 Una desventaja de los polioles de injerto conocidos o dispersiones de polioliol de injerto consiste en que para su preparación se requiere primero una síntesis complicada de macrómeros que luego se emplean en la polimerización. Incluso la misma polimerización también requiere unos gastos elevados para la seguridad industrial. También puede mencionarse como desventaja en este caso la necesidad de retirar monómero residual no reaccionado después de la reacción.

35 A partir de este estado de la técnica, un objeto fundamental de la presente invención consiste en proporcionar dispersiones de polioliol que puedan prepararse de mono sencillo y económico.

Otro objeto fundamental de la invención consiste en proporcionar dispersiones de polioliol cuyas propiedades puedan adaptarse fácilmente.

De acuerdo con la invención, estos objetos se logran mediante una dispersión de polioliol que contiene al menos

(i) al menos un polioliol seleccionado del grupo constituido por polieteroles y poliesteroles,

40 (ii) al menos una mezcla de partículas de polímero que comprende al menos un polímero termoplástico (P) seleccionado de poli(cloruro de vinilo), poliésteres, poliamidas y copolímeros de los polímeros mencionados y de al menos un copolímero de bloque (B) seleccionado del grupo constituido por copolímeros de bloque de poliésteres-poliésteres, copolímeros de bloque de poliamida-poliésteres, copolímeros de bloque de poliestireno-poliésteres o copolímeros de bloque de polietileno-poliésteres, en cuyo caso el copolímero de bloque (B) tiene al menos un bloque compatible con el polímero termoplástico (P) y al menos un bloque compatible con el polioliol, en cuyo caso el, al menos uno, copolímero de bloque (B) está contenido en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, respecto del Peso total del polímero termoplástico empleado (P), en la mezcla de partículas de polímero, y en cuyo caso todas las partículas de polímero de la respectiva mezcla de partículas de polímero contienen el mismo polímero termoplástico (P) y el mismo copolímero de bloque (B).

En el contexto de la presente invención por un poliol se entiende un polialcohol y en el en el contexto de la presente solicitud también puede ser una mezcla de polioles con una distribución de peso molecular.

5 Por polímeros y copolímero de bloque, en el contexto de la presente invención se entienden compuestos poliméricos que puede caracterizarse de acuerdo con procesos conocidos para polímeros por el especialista y habitualmente tienen una distribución de peso molecular. La estructura de las moléculas individuales también puede diferir dentro de la distribución usual de polímeros.

10 En el contexto de la presente invención, por una mezcla de partículas de polímero se entiende una mezcla de partículas de polímero en la que todas las partículas de polímero de la mezcla de partículas de polímero respectiva contienen el mismo polímero termoplástico (P) y el mismo copolímero de bloque (B) pero, por ejemplo, difiere la relación del polímero termoplástico (P) al copolímero de bloque (B) en las partículas de polímero individuales o bien difiere el diámetro de partícula de las partículas de polímero individuales.

15 En tal caso, de acuerdo con la presente invención, las partículas de polímero tienen preferentemente una estructura de tal tipo que el copolímero de bloque (B) está dispuesto respectivamente en el área de interface de las partículas de polímero. El copolímero de bloque (B) actúa por consiguiente en el contexto de la presente invención, como una substancia interfacialmente activa en las dispersiones de poliol de la invención. El polímero termoplástico (P) y el copolímero de bloque (B) pueden, por ejemplo, estar presentes en forma co-cristalizada en las partículas de polímero.

20 Las dispersiones de poliol de la invención pueden producirse de una manera sencilla. En particular, no es necesario que una polimerización se lleve a cabo en el poliol, en cuyo caso la remoción de monómero sería necesaria. Como resultado, también existe una posibilidad más amplia de variaciones de combinar poliol y el polímero termoplástico (P), es decir, no hay restricción a determinados polímeros que puedan prepararse mediante polimerización en el poliol correspondiente. De conformidad con la invención, el polímero termoplástico (P) también puede ser, en particular, un material plástico en masa o un producto reciclado.

25 De acuerdo con la invención, son adecuados como poliol los compuestos con una funcionalidad de grupos hidroxilo de 2 a 8, preferentemente 2 a 6, y un peso molecular promedio de 300 a 8000 g/mol, preferentemente de 300 a 5000 g/mol. El índice de hidroxilo de los compuestos polihidroxilo es en tal caso, por lo regular, de 20 a 160 y preferentemente de 28 a 70.

El índice de hidroxilo puede determinarse por medio de KOH, por ejemplo, por la conversión cuantitativa de los grupos hidroxilo con anhídrido acético y la titulación del ácido acético formado.

30 El peso molecular promedio puede determinarse, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El especialista conoce fundamentalmente los métodos adecuados. Como estándares para las mediciones de GPC pueden emplearse, por ejemplo, poliestireno o poli(acrilato de metilo), principalmente para la medición de ésteres.

Para caracterizar los polioles también son adecuados la viscosidad y el índice de yodo.

35 En tal caso, la viscosidad se encuentra, por ejemplo, en el rango de 10 a 100000 mPas, principalmente en el rango de 25 a 50000 mPas, preferible en el rango de 30 a 30000 mPas, particularmente preferible 40 a 10000 mPas, más preferible en el rango de 50 a 5000 mPas.

El índice de yodo de los polioles se encuentra en el contexto de la presente invención, por ejemplo, en <10 g de yodo/100 g de polímero, principalmente en < 5 g de yodo/100 g de polímero, preferiblemente en <2,5 g de yodo /100 g de polímero, particularmente preferible en < 2,0 g de yodo / 100 g de polímero.

40 Como poliol se emplean polieteroles o poliesteroles.

Polioles adecuados de acuerdo con la invención pueden prepararse, por ejemplo, mediante alcoxidación con óxido de propileno y óxido de etileno usando moléculas iniciadoras con grupos hidroxilo. Compuestos adecuados se describen, por ejemplo, en WO 03/076488.

45 Por lo tanto, la presente invención, según otra modalidad, también se refiere a una dispersión de poliol como la previamente descrita, en cuyo caso el, al menos uno, poliol se selecciona del grupo constituido por polieteroles y poliesteroles.

Como polímero termoplástico (P) en el contexto de la dispersión de poliol de acuerdo con la invención son adecuados poli(cloruro de vinilo), poliésteres tales como, por ejemplo, tereftalato de polietileno, poliamidas como, por ejemplo, nailon.

Principalmente se prefieren poliésteres y poliamidas.

5 Polímeros termoplásticos (P) adecuados de acuerdo con la invención tienen habitualmente un peso molecular promedio de 50000 a 5000000 g/mol, por ejemplo 100000 a 1000000. En tal caso, los pesos moleculares se determinan en el contexto de la presente invención habitualmente por medio de GPC, en cuyo caso, por lo regular, se utilizan estándares de poliestireno.

10 Polímeros termoplásticos (P) adecuados de acuerdo con la invención tienen habitualmente una temperatura de transición vítrea (Tg) que se encuentra por encima de la temperatura de uso. Polímeros termoplásticos (P) adecuados de acuerdo con la invención tienen habitualmente una temperatura de transición vítrea mayor a 25°C, principalmente mayor a 60°C, particularmente preferible mayor a 80°C. La temperatura de transición vítrea se determina habitualmente por medio de DSC.

Polímeros termoplásticos (P) adecuados de acuerdo con la invención pueden prepararse de acuerdo con todos los métodos de polimerización usuales, conocidos por el especialista. Son adecuados, por ejemplo, métodos de polimerización por radicales libres o aniónicos.

15 De acuerdo con la invención también es posible que como polímero termoplástico (P) se empleen copolímeros de los polímeros arriba mencionados.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere, según otra modalidad, a una dispersión de poliol como la previamente descrita, en cuyo caso el, al menos un, polímero termoplástico (P) es tereftalato de polietileno.

20 De acuerdo con la invención como polímero termoplástico (P) se prefiere emplear Materiales reciclables, es decir polímeros que provienen de un proceso de reciclaje. Un polímero reciclable de este tipo puede ser un tereftalato de polietileno, por ejemplo.

Por lo tanto, la presente invención, según otra modalidad, también se refiere a una dispersión de poliol como la descrita previamente, en cuyo caso el, al menos uno, polímero termoplástico (P) tereftalato de polietileno reciclado.

La ventaja consiste aquí ante todo en el bajo precio del material reciclable que puede usarse de esta manera en una aplicación de alto valor.

25 Como copolímero de bloque (B) de acuerdo con la invención se emplea un copolímero de bloque que tiene al menos un bloque compatible con el polímero termoplástico (P) y al menos un bloque compatible con el poliol.

De acuerdo con la invención, el copolímero de bloque también puede tener otros bloques. La longitud de los bloques individuales puede ser diferente en tal caso.

30 En el contexto de la presente invención, el copolímero de bloque (B) preferentemente no tiene una estructura conectada a través de un enlace de imida. El copolímero de bloque (B) preferiblemente no son productos de reacción de anhídridos de ácido maleico funcionalizados y polioles de monoamina o productos de reacción de copolímeros de etileno-ácido acrílico, principalmente productos de reacción de anhídridos de ácido maleico funcionalizados y polioles de monoamina o productos de reacción de copolímeros de etileno-ácido acrílico y polioles de monoamina con enlace de imida.

35 Habitualmente, la longitud de los bloques individuales es de 5 a 60 unidades de repetición, por ejemplo 10 a 40 unidades de repetición, preferible 15 a 20 unidades de repetición.

40 De acuerdo con la invención, como copolímero de bloque (B) son adecuados, por ejemplo, copolímeros de bloques de poliésteres-poliéteres, copolímeros de bloques de poliamida-poliéteres, copolímeros de bloques de poliestireno-poliéteres o copolímeros de bloques de polietileno-poliéteres. En tal caso, de acuerdo con la invención pueden emplearse copolímeros de dibloque o tribloque.

De acuerdo con la invención, como copolímero de bloque (B) son adecuados, por ejemplo, copolímeros de bloques de poliésteres-poliéteres, copolímeros de bloques de poliamida-poliéteres, copolímeros de bloques de poliestireno-poliéteres o copolímeros de bloques de polietileno-poliéteres.

45 Por lo tanto, la presente invención, según otra modalidad, también se refiere a una dispersión de poliol como la previamente descrita, en cuyo caso al menos un copolímero de bloque (B) se selecciona del grupo compuesto por copolímeros de bloques de poliésteres-poliéteres, copolímeros de bloques de poliestireno-poliéteres o copolímeros de bloques de polietileno-poliéteres.

Copolímeros de bloques de poliésteres-poliésteres o copolímeros de bloques de poliésteres-poliamida pueden prepararse, por ejemplo, mediante alcoxidación de poliésteres de cadena corta o de poliamidas por medio de un catalizador de cianuro de metal doble.

5 Como óxido de alquileo, es posible usar, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 1,2-isobutileno y cualesquiera mezclas de estos entre sí.

Se da preferencia a usar óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos.

Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente o, al usar dos o más óxidos de alquileo diferentes, pueden emplearse en cualquier relación de mezclado. Además, la relación de mezclado de los óxidos de alquileo durante la síntesis pueden variarse, ya sea discontinua o continuamente.

10 Los poliésteres necesarios de cadena corta con grupos hidroxilo extremos se encuentran disponibles comercialmente en gran número y también se emplean como los llamados poliésteroles en sistemas de poliuretano.

El copolímero de bloque (B) puede producirse según todos los métodos conocidos por el especialista. Métodos adecuados se describen, por ejemplo in "Anionic synthesis of well-defined, poly[(styrene)-block-(propylene oxide) block copolymers", R.P.Quirk, G.M. Lizarraga; Macrom. Chem. a. Phys., 2001, 1395-1404.

15 La estructura de los copolímeros de bloques de poliésteres-poliésteres se describe, por ejemplo, en WO 01/27185 o WO 03/76488, a cuyo contenido correspondiente se hace referencia.

Copolímeros de bloques de poliésteres-poliésteres también pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de condensación de los polietilenglicoles de cadena larga junto con ácidos difuncionales como, por ejemplo, ácido tereftálico o ácido adípico y otros dioles como, por ejemplo, monoetilenglicol, dietilenglicol o 1,4-butandiol.

20 Una posibilidad para la síntesis de copolímeros de bloques de poliestireno-poliésteres es, por ejemplo, la polimerización aniónica viva de estireno y óxidos de alquileo. Como óxidos de alquileo pueden usarse principalmente los arriba mencionados, particularmente preferibles óxido de etileno u óxido de propileno, así como mezclas de los mismos.

25 Copolímeros de bloques adecuados de acuerdo con la invención tienen preferentemente un peso molecular en el rango de 3000 a 30000 g/mol, principalmente de 6000 a 15000 g/mol. Habitualmente, los pesos moleculares se determinan por medio de GPC.

La parte del copolímero de bloque (B) es de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente 0,2 a 5 % en peso, principalmente 0,5 a 3 % en peso, respecto del peso total del polímero termoplástico (P) empleado.

30 La cantidad necesaria del copolímero de bloque depende del diámetro de partícula promedio deseado de la mezcla de partículas de polímero y del peso molecular del copolímero de bloque (B) empleado. Cuanto mayor es el diámetro de partícula deseado, tanto menos copolímero de bloque se emplea de acuerdo con la invención.

Según otra modalidad preferida la presente invención se refiere a una dispersión de poliol que contiene al menos

(i) al menos un polieterol como poliol

35 (ii) al menos una mezcla de partículas de polímero que comprende al menos tereftalato de polietileno como polímero termoplástico (P) y al menos un copolímero de bloque de poliéster-poliéster como copolímero de bloque (B).

Según otra modalidad preferida, la presente invención se refiere a una dispersión de poliol que contiene al menos

(i) al menos un poliesterol como poliol

(ii) al menos una mezcla de partículas de polímero que comprende al menos tereftalato de polietileno como polímero termoplástico (P) y al menos un Copolímero de bloque de poliéster-poliéster como copolímero de bloque (B).

40 De acuerdo con la invención la mezcla de partículas de polímero contenida en la dispersión de poliol tiene un diámetro de partícula promedio de 0,01 a 5,0 micrómetros. Preferentemente, el diámetro promedio de partículas se encuentra entre 0,05 y 4,0 micrómetros, principalmente entre 0,1 y 3,0 micrómetros, preferiblemente entre 0,5 y 2,0 micrómetros, particularmente preferible entre 0,75 y 1,0 micrómetros.

Por lo tanto, la presente invención, según otra modalidad también se refiere a una dispersión de poliol tal como la descrita previamente, en cuyo caso la mezcla de partículas de polímero contenida en la dispersión de poliol tiene un diámetro promedio de partícula en el rango de 0,01 a 5,0 micrómetros.

5 El contenido total de sólidos de la dispersión de poliol de acuerdo con la invención puede variar en rangos amplios. Las dispersiones de poliol de acuerdo con la invención tienen, por ejemplo, un contenido total de sólidos de 5 a 65 % en peso, ventajosamente de 10 a 50 % en peso.

Los diámetros de partículas y su distribución pueden determinarse por medio de dispersión de luz dinámica y difracción de Fraunhofer.

10 En el contexto de la presente invención el contenido de sólidos de la dispersión de poliol se entiende como la relación porcentual de la mezcla de partículas de polímero al poliol empleado. El contenido de sólidos puede determinarse, por ejemplo, gravimétricamente de la relación porcentual de la masa de sólidos a la masa total de la dispersión de poliol.

Por lo tanto, la presente invención según otra modalidad también se refiere a una dispersión de poliol tal como la descrita previamente, en cuyo caso la dispersión de poliol tiene un contenido de sólidos de 5 a 65 % en peso.

15 Las dispersiones de poliol de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios polioles. Los polioles pueden distinguirse, por ejemplo, en el índice de OH, la estructura química, la funcionalidad química, la funcionalidad o el contenido primario de OH. Asimismo, en el contexto de la presente invención es posible que las dispersiones de poliol de acuerdo con la invención contengan una o varias, diversas, mezclas de partículas de polímero.

20 De acuerdo con la invención, también es posible que la dispersión de poliol contenga adicionalmente un poliol de injerto. Este puede adicionarse, por ejemplo, a una dispersión de poliol de acuerdo con la invención.

La presente invención también se refiere a un método para producir una dispersión de poliol, que comprende los pasos de

25 (a) calentar una composición (I) que contiene al menos un polímero termoplástico (P) seleccionado de poliestireno, poliestirenos sustituidos, poliácridatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poli(cloruro de vinilo), poliácilonitrilo, poliésteres, poliamidas y copolímeros de los polímeros mencionados, al menos un poliol seleccionado del grupo constituido por polieteroles y poliesteroles, y al menos un copolímero de bloque (B) seleccionado del grupo constituido por copolímero de bloque de poliéster-poliéter, copolímero de bloque de poliamida-poliéter, copolímero de bloque de poliestireno-poliéter o copolímero de bloque de polietileno-poliéter con al menos un bloque compatible con el polímero termoplástico (P) y al menos un bloque compatible con el poliol y se obtiene una composición (II),

30 (b) enfriar la composición (II),

caracterizado porque el polímero termoplástico (P) se forma antes de la adición al poliol y porque la composición (I) en el paso (a) se calienta a una temperatura, a la que se funde el polímero termoplástico (P) empleado.

El proceso de acuerdo con la invención permite la producción económica de dispersión de polioles de manera sencilla.

35 Según el paso (a) del método de acuerdo con la invención la composición (I) se calienta a una temperatura a la que se funde el polímero termoplástico (P) empleado. Preferentemente, los demás componentes empleados no se descomponen a la temperatura seleccionada.

40 De acuerdo con la invención, al calentar la composición de acuerdo con el paso (a) se funde el polímero termoplástico (P). En tal caso, se forma una emulsión de acuerdo con la invención, en cuyo caso el copolímero de bloque (B) está ubicado preferentemente, de modo preponderante, en el área interfacial del polímero termoplástico (P) y del poliol. En el contexto de la presente invención la composición (II) es preferentemente una emulsión.

Al enfriar la composición (II) las gotas de polímero de acuerdo con la invención se solidifican o se cristalizan, en cuyo caso, se forma una mezcla de partículas de polímero que comprende al menos un polímero termoplástico (P) y al menos un copolímero de bloque (B).

45 De acuerdo con la invención, en el paso (a), además del calentamiento de la composición (I), se efectúa un entremezclado de tal modo que el polímero termoplástico (P) está presente en la composición (II) preferentemente en forma de gotas finamente divididas.

- 5 La incorporación de los polímeros termoplásticos de acuerdo con la invención tiene lugar a temperaturas más altas entremezclando de modo vigoroso, preferentemente revolviendo, adicionando copolímeros de bloque activos interfacialmente. En tal caso se forma preferentemente primero una emulsión de gotas de polímero fundidas en el poliol. El tamaño de las gotas puede controlarse mediante la energía de agitación introducida y el tipo y cantidad adicionada del copolímero de bloque (B).
- 10 Enfriando la emulsión se solidifican las gotas de polímero, en cuyo caso las zonas compatibles con el polímero termoplástico (P) del copolímero de bloque (B) se cristalizan preferentemente en parte y de esta manera se enlazan con las partículas de polímero de manera firme. Los bloques de poliéter de los copolímeros de bloque se encuentran preferentemente en la superficie de las partículas de polímero y pueden provocar una estabilización de la dispersión obtenida.
- De acuerdo con la invención el paso (a) o el paso (b) o el paso (a) y el paso (b) del método de acuerdo con la invención se realizan revolviendo.
- Por lo tanto, la presente invención según otra modalidad también se refiere a un método, como el previamente descrito, para producir una dispersión de poliol, en cuyo caso el paso (a) del método se realiza revolviendo.
- 15 De acuerdo con la invención, en tal caso la temperatura durante el paso (a) debe encontrarse por encima de la temperatura de fusión del polímero termoplástico (P).
- De acuerdo con la invención también es posible que el calentamiento según el paso (a) se realiza en una extrusora, preferiblemente en una extrusora de tornillo doble.
- 20 Para aplicaciones individuales puede ser ventajoso que las partículas de polímero tengan una distribución estrecha de diámetros de partícula. Principalmente puede ser ventajoso que la dispersión de poliol no contenga partículas grandes, es decir partículas con un diámetro mayor a 10  $\mu\text{m}$ , que pueden conducir a problemas al procesar, tales como, por ejemplo, a atascos de filtros, tamices o boquillas. Por esto, la dispersión de poliol obtenida según el método de acuerdo con la invención, según una modalidad del método de acuerdo con la invención se purifica mediante filtración de una o varias etapas después del enfriamiento según el paso (b).
- 25 Como poliol, para el método de acuerdo con la invención son adecuados polieteroles y poliesteroles.
- Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un método como el descrito previamente para producir una dispersión de poliol, en cuyo caso al menos un poliol se selecciona del grupo constituido por polieteroles y poliesteroles.
- 30 Como polímero termoplástico (P), para el método de acuerdo con la invención son adecuados polímeros termoplásticos (P) seleccionados de poliestireno, poliestirenos sustituidos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poli(cloruro de vinilo), poliacrilonitrilo, poliésteres, poliamidas y copolímeros de los polímeros mencionados.
- Por lo tanto, la presente invención según otra modalidad también se refiere a un método como el descrito previamente, para producir una dispersión de poliol, en cuyo caso al menos un polímero termoplástico (P) se selecciona del grupo compuesto por poliestireno, polietileno y tereftalato de polietileno.
- 35 Como copolímero de bloque (B), para el método de acuerdo con la invención son adecuados copolímeros de bloque (B) seleccionado del grupo constituido por copolímeros de bloques de poliésteres-poliéteres, copolímeros de bloques de poliamida-poliéteres, copolímeros de bloques de poliestireno-poliéteres o copolímeros de bloques de polietileno-poliéteres.
- 40 Por lo tanto, la presente invención según otra modalidad también se refiere a un método como el descrito previamente para producir una dispersión de poliol, en cuyo caso al menos un copolímero de bloque (B) se selecciona del grupo constituido por copolímero de bloques de poliésteres-poliéteres, copolímero de bloques de poliestireno-poliéteres y copolímero de bloques de polietileno-poliéteres.
- De acuerdo con la invención, el copolímero de bloque (B) y el polímero termoplástico (P) se emplean en cantidades que corresponden a la proporción deseada en la mezcla de partículas de polímero.
- 45 Por lo tanto, la presente invención según otra modalidad también se refiere a un método como el descrito previamente para producir una dispersión de poliol, en cuyo caso al menos un copolímero de bloque (B) se emplea en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, respecto del peso total del polímero termoplástico (P) empleado.

Las dispersiones de polioliol de acuerdo con la invención y las dispersiones de polioliol que pueden obtenerse según un método de acuerdo con la invención son adecuados principalmente para la producción de poliuretano.

5 La presente invención también se refiere, por lo tanto, al uso de una dispersión de polioliol como el descrito previamente o de una dispersión de polioliol que puede obtenerse según uno de los métodos descritos previamente para producir poliuretanos.

10 Empleando las dispersiones de polioliol de acuerdo con la invención en la producción de poliuretanos, principalmente de espumas de poliuretano, puede influenciarse positivamente la conducta de espumado, principalmente la conducta de apertura de celda. Debido a la fase dispersada, es decir a los sólidos en la dispersión de polioliol, la dureza de las espumas de poliuretano se aumenta comparada con las espumas que se producen sin la adición de las dispersiones de polioliol de la invención.

Los procesos y materiales de partida para la producción de poliuretanos son conocidos fundamentalmente por el especialista. Es usual hacer reaccionar al menos un componente de polioliol y al menos un poliisocianato.

15 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un método para producir un poliuretano, en cuyo caso al menos una dispersión de polioliol como la descrita previamente o una dispersión de polioliol puede obtenerse según un método como el descrito previamente reacciona con al menos un poliisocianato.

La producción de los poliuretanos se efectúa de acuerdo con la invención principalmente mediante reacción de poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados con las dispersiones de polioliol de la invención arriba descritas y opcionalmente otros compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos respecto de isocianato en presencia de catalizadores, opcionalmente agua y/u otros propelentes y opcionalmente otras sustancias auxiliares y aditivas.

20 De acuerdo con la invención las dispersiones de polioliol de acuerdo con la invención o las dispersiones de polioliol o las dispersiones de polioliol que pueden obtenerse mediante un método de acuerdo con la invención pueden emplearse solas o junto con al menos otro polioliol o junto con al menos un polioliol de injerto o junto con al menos otro polioliol y al menos un polioliol de injerto.

25 Entre los otros componentes de partida que pueden usarse además de las dispersiones de polioliol en particular pueden describirse los siguientes:

Como poliisocianatos, de acuerdo con la invención pueden emplearse fundamentalmente todos los poliisocianatos conocidos fundamentalmente para el especialista, principalmente isocianatos polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente aromáticos.

30 Por ejemplo son adecuados: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el residuo de alquileo, como 1,12-dodecandiisocianato, 2-etil-tetrametilen-1,4-diisocianato, 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato y preferentemente hexametilen-1,6-diisocianato; diisocianatos cicloalifáticos como ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato así como mezclas cualesquiera de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-tri-metil-5-isocianato metilciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluidendiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2, 4'-díciclohexilmetandiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros y preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, como, por ejemplo, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianatos, polifenilpolimetilendiisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianatos y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y toluidendiisocianatos.

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

Preferiblemente se usan toluidendiisocianato, mezclas de isómeros de difenilmetandiisocianato, mezclas de difenilmetandiisocianato y MDI crudo o toluidendiisocianato con difenilmetandiisocianato y/o MDI crudo. De modo particularmente preferido se emplean mezclas de isómeros de difenilmetandiisocianato con partes de 2,4'-difenilmetandiisocianato de al menos 30 % en peso.

45 Con frecuencia también se usan los llamados isocianatos polifuncionales modificados, es decir, productos que se obtienen mediante reacción química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. A manera de ejemplo pueden mencionarse di- y/o poliisocianatos que contienen grupos de ésteres, urea, biureta, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona y/o uretano. En particular se toman en consideración, por ejemplo: poliisocianatos orgánicos, preferentemente aromáticos que contienen grupos uretano, con contenidos de NCO de 43 a 15 % en peso, preferentemente de 31 a 21 % en peso, respecto del peso total, 4,4'-difenilmetandiisocianato modificado, mezclas de 4,4'- y 2,4'-difenilmetandiisocianato o MDI crudo o 2,4- o 2,6-toluidendiisocianato modificado mediante reacción por ejemplo con dioles, trioles, dialquilenglicoles, trialquilenglicoles de bajo peso molecular o polioxialquilenglicoles con



5 pesos moleculares promedio de hasta 6000 g/mol, principalmente con pesos moleculares promedio de hasta 1500 g/mol. Los di- o polioxialquilenglicoles pueden emplearse en tal caso individualmente o como mezclas; por ejemplo, pueden mencionarse: dietilen-, dipropilenglicol, polioxietilen-, polioxipropilen- y polioxipropilenglicoles, -trioles y/o -tetroles. También son adecuados prepolímeros que contienen grupos NCO con contenidos de NCO de 25 a 35 % en peso, preferentemente de 21 a 14 % en peso, respecto del peso total, producidos de poliéster- y/o preferentemente polieterpolioles y 4,4'-difenilmetandiisocianato, mezclas de 2,4'- y 4,4'-difenilmetandiisocianato, 2,4'-y/o 2,6-toluilendiisocianatos o MDI crudo. Además son adecuados poliisocianatos líquidos que contienen grupos carbodiimida y/o anillos de isocianurato con contenidos de NCO de 43 a 15 % en peso, preferentemente 31 a 21 % en peso, respecto del peso total, por ejemplo a base de 4,4'-, 2,4'-y/o 2,2-difenilmetandiisocianato y/o 2,4'- y/o 2,6-toluilendiisocianato.

De acuerdo con la invención, los poliisocianatos modificados también pueden mezclarse entre sí o con poliisocianatos orgánicos no modificados tales como, por ejemplo 2,4'-, 4,4'-difenilmetandiisocianato, MDI crudo, 2,4'- y/o 2,6-toluilendiisocianato.

15 Como poliisocianatos orgánicos modificados son particularmente adecuados los prepolímeros que contienen grupos NCO, los cuales se forman ventajosamente a partir de la reacción de los isocianatos con polioles, así como opcionalmente otros compuestos con grupos funcionales reactivos respecto de los isocianatos.

Junto a las dispersiones de polioli de la invención arriba descritas se adicionan opcionalmente otros compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos.

20 Para esto se consideran, por ejemplo, compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos. En tal caso se usan de manera conveniente aquellos con una funcionalidad de 2 a 8, preferentemente 2 a 3, y un peso molecular promedio de 300 a 8000, preferentemente de 300 a 5000. El índice de hidroxilo de los compuestos polihidroxilo es en tal caso por lo general de 20 a 160 y preferentemente de 28 a 70.

25 Los compuestos de polihidroxilo que pueden usarse de acuerdo con la invención, por ejemplo polieterpolioles, se producen según métodos conocidos. Por ejemplo, pueden producirse mediante polimerización aniónica con hidróxidos de metal alcalino como, por ejemplo, hidróxido de sodio o de potasio o alcoholatos de metal alcalino como, por ejemplo, metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio como catalizadores y adicionando al menos una molécula iniciadora que tiene 2 a 8, preferentemente 2 a 3, átomos de hidrógeno reactivos, o pueden producirse mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, como pentacloruro de antimonio, fluoruro de boro-eterato, entre otros, o arcilla blanqueadora como catalizadores. Asimismo pueden producirse compuestos de polihidroxilo mediante catálisis de cianuro de metal doble de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el residuo alquileo. Para propósitos especiales de uso, los iniciadores monofuncionales también pueden incorporarse enlazándose a la estructura de poliéter.

35 Óxidos de alquileo adecuados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, alternándose de modo sucesivo o como mezclas.

40 Como moléculas iniciadoras se toman en consideración, por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, opcionalmente N-mono-, N,N- y N,N'-dialquilsustituidas con 1 a 4 átomos de carbono en el residuo de alquilo, como etilendiamina, dietilentriammina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiamina, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, opcionalmente mono- y dialquilosustituidos. Como moléculas iniciadores se toman 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 amoniaco. Preferentemente se usan alcoholes polihídricos, principalmente bi- y/o trihídricos, como etandiol, 1,2- y 2,3-propandiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol.

Los polieterpolioles, preferentemente polioxipropilen- y polioxipropilenglicoles, poseen una funcionalidad preferentemente de 2 a 8 y principalmente 2 a 3 y pesos moleculares promedio de 300 a 8000 g/mol, preferentemente 300 a 6000 g/mol y principalmente 1000 a 5000 g/mol. Polioxitetrametilenglicoles adecuados tienen, por ejemplo, un peso molecular promedio de aproximadamente hasta 3500 g/mol.

50 Los compuestos polihidroxilo, principalmente polieterpolioles, pueden usarse solos o en forma de mezclas.

Además de los polieterpolioles descritos también pueden usarse, por ejemplo, polieterpoliaminas y/u otros polioles, seleccionados del grupo de los poliesterpolioles, politioeterpolioles, poliesteramidas, poliacetales que contienen grupos hidroxilo y policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo o mezclas de al menos dos de los polioles mencionados.

El índice de hidroxilo de los compuestos polihidroxilo es en tal caso, por lo general, de 20 a 80 y preferentemente de 28 a 70.

5 Poliesterpolioles adecuados, por ejemplo, de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, alcoholes polihídricos, preferentemente dioles con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, pueden prepararse según métodos usuales. Habitualmente, los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o sus derivados y los alcoholes polihídricos, ventajosamente en proporción molar de 1 a 1 hasta 1 a 1,8, preferentemente de 1 a 1,05 hasta 1 a 1,2, se policondensan sin catalizador o preferentemente en presencia de catalizadores de esterificación, convenientemente en una atmósfera de gas inerte como, por ejemplo, nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, entre otros, en el material fundido a temperaturas de 150 a 250°C, preferentemente 180 a 220°C, opcionalmente a presión reducida hasta el índice de ácido deseado, el cual es ventajosamente menor a 10, preferentemente menor a 2.

15 Como poliacetales que contienen grupos hidroxilo se toman en consideración, por ejemplo, los compuestos que pueden prepararse a partir de glicoles, como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dihidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidino, hexandiol y formaldehído. Mediante polimerización de acetales cíclicos también pueden prepararse poliacetales adecuados. Como policarbonatos que tienen grupos hidroxilo se toman en consideración aquellos del tipo conocido per se, que pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de dioles como 1,3-propandiol, 1,4-butandiol y/o 1,6-hexandiol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol con carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonato de difenilo, o fosgeno. Entre las amidas de poliésteres se cuentan, por ejemplo, las obtenidas a partir de ácidos carboxílicos polibásicos, saturados y/o insaturados o de sus anhídridos y aminoalcoholes polihídricos, saturados y/o insaturados o mezclas de alcoholes y aminoalcoholes polihídricos y/o poliaminas, de modo preponderante condensados lineales. Polietterpoliaminas adecuadas pueden prepararse según métodos conocidos a partir de los polietterpolioles arriba mencionados. A manera de ejemplo pueden mencionarse la cianoalquilación de polioxialquilenpolioles e hidrogenación posterior del nitrilo formado o la aminación parcial o total de polioxialquilenpolioles con aminas o amoniaco en presencia de hidrógeno y catalizadores.

Los compuestos de polihidroxilo pueden usarse individualmente o en forma de mezclas.

Los poliuretanos pueden producirse de acuerdo con la invención sin usar o usando conjuntamente agentes extensores de cadena y/o agentes de reticulación.

30 Como agentes extensores de cadena y/o de reticulación pueden usarse dioles y/o trioles con pesos moleculares menores a 400 g/mol, preferentemente a 60 a 300 g/mol. Se toman en consideración, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferentemente 4 a 10 átomos de carbono como, por ejemplo, etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,10-decandiol, o-, m-, p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferentemente 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol y bis-(2-hidroxi-1-hidroxietil)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4- y 1,3,5-trihidroxiciclohexano, trietanolamina, dietanolamina, glicerina y trimetilolpropano y poli(óxidos de alquilenos) que contienen grupos hidroxilo, de bajo peso molecular, a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles previamente mencionados como moléculas iniciadoras.

35 Si para la producción de los poliuretanos según la invención se utilizan agentes extensores de cadena, agentes de reticulación o mezclas de los mismos, éstos se emplean de modo conveniente en una cantidad de hasta 10 % en peso, respecto del peso de la suma de los compuestos de polioli.

40 Como agentes propelentes pueden usarse los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) conocidos en general de la química de poliuretanos así como hidrocarburos altamente fluorados y/o perfluorados. De acuerdo con la invención también es posible usar, en particular, hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos, principalmente pentano y ciclopentano, o acetales tales como metilal y CO<sub>2</sub> como agentes propelentes. Estos agentes propelentes físicos usualmente se añaden al componente de polioli. Sin embargo, también pueden añadirse al componente de isocianato o, como una combinación tanto al componente de polioli como al componente de isocianato.

45 También es posible usar varios agentes propelentes juntos, principalmente en forma de una emulsión del componente de polioli. Si se emplean emulsionantes, los emulsionantes usados son usualmente acrilatos oligoméricos que, como grupos laterales, contienen residuos de polioxialquilenos y fluoroalcano enlazados y tienen un contenido de flúor de alrededor de 5 a 30% en peso. Estos productos son conocidos suficientemente de la química de plásticos y se revelan, por ejemplo, en EP 0 351 614 A. La cantidad de propelente o mezcla de propelente usada es de 1 a 25% en peso, de preferencia de 1 a 15% en peso, en cada caso basada en el peso total de los componentes usados.

55 Adicionalmente, es posible y usual añadir una cantidad de 0,5 a 15% en peso, de preferencia de 1 a 5% en peso, basado en el peso total de los componentes usados, de agua como propelente. La adición de agua puede efectuarse en combinación con el uso de los otros propelentes descritos.

Preferentemente, en el sentido de la invención, se utiliza agua como propelente.

Como catalizadores para producir los poliuretanos se usan principalmente compuestos que aceleran vigorosamente la reacción de los átomos de hidrógeno reactivos, principalmente compuestos que contienen grupos hidroxilo, con los poliisocianatos orgánicos, opcionalmente modificados. Se toman en consideración compuestos metálicos orgánicos, preferentemente compuestos de estaño orgánicos tales como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, 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.

Son adecuados, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño. Los compuestos metálicos orgánicos se emplean solos o preferentemente en combinación con aminas muy básicas. Pueden mencionarse, por ejemplo, amidinas como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbenzilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexan-1,6-diamina, pentametildietilentriamina, éter de tetrametildiaminoetilo, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, y compuestos de aminoalcohol como trietanolamina, trisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina.

Como catalizadores se toman en consideración, además: tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazinas, principalmente tris-(N,N-dimetilamino-propil)-s-hexahidrotiazina, hidróxidos de tetraalquilamonio como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de metal alcalino como hidróxido de sodio y alcoholatos de metal alcalino como metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales de metal alcalino de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y opcionalmente grupos OH ubicados en los costados.

Preferentemente se usan 0,001 a 5 % en peso, principalmente 0,05 a 2 % en peso de catalizador o combinaciones de catalizador, respecto del peso de los componentes estructurales.

Para la producción de poliuretanos según la invención opcionalmente a la mezcla de reacción pueden adicionarse además otros agentes auxiliares y/o aditivos. Pueden mencionarse, por ejemplo, agentes ignífugos, estabilizantes, materiales de carga, tintes, pigmentos y protectores de hidrólisis, así como sustancias con efecto fungistático y bacteriostático.

Agentes ignífugos adecuados son, por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2-cloretilo), fosfato de tris-(2-clorpropilo), difosfato de tetrakis-(2-cloretil)-etileno, metanofosfonato de dimetilo, dietanolaminometilfosfonato de dietilo así como agentes ignífugos halogenados y sin halógeno, comercialmente usuales. Aparte de los ya mencionados fosfatos sustituidos con halógeno, también pueden usarse agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos como fósforo rojo, oxihidrato de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de Arsenio, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expandible o derivados de ácido cianúrico como, por ejemplo, melamina o mezclas de al menos dos agentes ignífugos como, por ejemplo, polifosfatos de amonio y melamina así como, opcionalmente, almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina y grafito expandible y/u opcionalmente poliésteres aromáticos para hacer los productos de poliadición de poliisocianato resistentes a la llama. Particularmente efectivas se han mostrado en este caso adiciones de melamina. En general se ha mostrado conveniente usar 5 a 50 % en peso, preferentemente 5 a 30 % en peso, de los agentes ignífugos mencionados para respectivamente 100 % en peso de los demás componentes.

Como estabilizadores se emplean principalmente sustancias tensioactivas, es decir compuestos que sirven para apoyar la homogeneización de los materiales de partida y opcionalmente también son adecuados para regular la estructura celular del poliuretano. Pueden mencionarse, por ejemplo, emulsionantes como las sales de sodio de los sulfatos de aceite de ricino o ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo oleato de dietilamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales de metal alcalino o de amonio de ácido dodecibenceno- o dinaftilmetandisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma como copolímeros de siloxano-oxalquileo y otros organopolisiloxanos, alquifenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o ésteres de ácido ricinoleico. El aceite rojo de Turquía y aceite de cacahuete, y reguladores de celda tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Los estabilizadores empleados son predominantemente organopolisiloxanos que son hidrosolubles. Estos son residuos de polidimetilsiloxano a los que se injerta una cadena de poliéter que comprende óxido de etileno y óxido de propileno. Las sustancias tensioactivas usualmente se utilizan en cantidades de 0,01 a 5% en peso, respecto de 100% en peso de los otros componentes usados.

Como materiales de relleno, principalmente materiales de relleno con acción reforzante, se entienden materiales de relleno orgánicos e inorgánicos usuales, conocidos per se, agentes de refuerzo, agentes de carga, productos para mejorar el comportamiento abrasivo en pinturas, composiciones de recubrimiento, etc. En particular pueden mencionarse, a manera de ejemplo: materiales de relleno inorgánicos, tales como minerales de silicato, por ejemplo filosilicatos como antigorita, serpentina, hornblendas, ampíbolos, crisotila y talco, óxido de metal como caolín, óxidos

de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales de metal como creta, barita y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio y sulfuro de cinc, así como vidrio, entre otros. Preferentemente se usan caolín, (china clay), silicato de aluminio y coprecipitados como sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales fibrosos naturales y sintéticos, como wolastonita, fibras de metal y principalmente fibras de vidrio de diferente longitud que  
 5 opcionalmente pueden estar recubiertas. Como materiales de relleno se toman en consideración, por ejemplo: carbón, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros injertados así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliésteres a base de ésteres de ácido dicarboxílico aromáticos y/o alifáticos y principalmente fibras de carbono. Los materiales de relleno inorgánicos y orgánicos pueden usarse individualmente o como mezclas y se adicionan a la mezcla de reacción ventajosamente en cantidades de 0,5 a 50  
 10 % en peso, preferentemente 1 a 40 % en peso, respecto del peso de los demás componentes empleados, en cuyo caso, sin embargo, el contenido de esterillas, telas no tejidas y tejidos de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar hasta 80 % en peso.

Datos más detallados sobre los otros materiales auxiliares y aditivos mencionados arriba pueden tomarse de la literatura especializada, por ejemplo de la monografía de J. H. Sayers y K. C. Frisch "High Polymers", volumen XVI, "Polyurethanes", parte 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 y 1964, o del manual de plásticos arriba citado "Polyurethane", volumen VII, editorial Hanser-Verlag, Múnich, Viena, edición 1 a 3.

Para producir los poliuretanos de acuerdo con la invención los poliuretanos orgánicos y/u orgánicos modificados, las dispersiones de polioliol y opcionalmente los otros compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos respecto de los isocianatos así como otros componentes se hacen reaccionar en tales cantidades que la proporción de equivalencia de los grupos NCO de los poliisocianatos a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los demás componentes es menor a 0,95 : 1, preferentemente menor a 0,70 : 1.

Las espumas de poliuretano pueden producirse, por ejemplo, según el proceso de one-shot (una sola descarga), por ejemplo con ayuda de la técnica de alta presión o baja presión en herramientas de molde abiertas o cerradas, por ejemplo herramientas de molde metálicas. También es usual la aplicación continua de la mezcla de reacción sobre  
 25 la línea de la banda transportadora adecuada o la entrada discontinua a moldes de bloques abiertos para la generación de bloques de espuma.

Las espumas moldeadas también pueden producirse según el proceso de dos componentes.

Las espumas en bloque se producen habitualmente según el proceso de múltiples componentes. Los productos de reacción en el espumado por bloques se introducen conjuntamente en una cabeza mezcladora y directamente o a  
 30 través de una tolva a la tira de espumado abierta.

Las temperaturas se encuentran en tal caso preferentemente entre 20 y 25 °C.

Los componentes de partida se mezclan a una temperatura de 15 a 90 °C, preferentemente de 20 a 60 °C y principalmente de 20 a 35 °C y se introducen a la herramienta de molde abierta u opcionalmente a presión elevada o en una estación de operación continua se aplican sobre una banda transportadora que aloja la masa de reacción. El  
 35 mezclado puede realizarse mecánicamente por medio de un agitador, por medio de un tornillo para revolver o mediante un mezclado a alta presión en una boquilla. La temperatura de la herramienta de molde es convenientemente de 20 a 110 °C, preferentemente 30 a 60 °C y principalmente 35 a 55 °C.

Las espumas de poliuretano tienen ventajosamente una densidad de 10 a 150 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 40 a 60 kg/m<sup>3</sup> al espumar por moldeo y preferentemente de 14 a 100 kg/m<sup>3</sup> y principalmente de 20 a 80 kg/m<sup>3</sup> al espumar en bloques. Las durezas de indentación se encuentran entonces en el rango de 1 a 20 kPa, preferentemente a 1,5 a  
 40 12 kPa.

Las dispersiones de polioliol de acuerdo con la invención poseen una buena conducta de fluido bajo una fuerte carga de cizallamiento y por lo tanto son principalmente adecuadas para la producción de espumas de poliuretano. De esta manera se eleva la velocidad de filtración al purificar la dispersión de polioliol después de la producción o se necesita  
 45 menos área de filtro para caudales iguales.

Además, estas muestran una alta estabilidad de almacenamiento y muy buenas propiedades de procesamiento al seguir procesando en productos de poliuretano. En los moldes de espuma con geometrías complicadas (espumado de respaldo de alfombra de automóvil, asientos de automóvil, etc.) la mezcla de reacción fluye bien lo que conduce a una reducción en formación de huecos.

Debido al comportamiento de apertura de celda mejorado al emplear las dispersiones de polioliol de la invención, en formulaciones de espuma en frío, por ejemplo, puede limitarse el uso de polioliol de apertura de celda y de otros auxiliares de proceso, lo cual abarata la formulación, excluye una fuente posible de errores de dosificación y mejora las propiedades de la espuma. Pueden resaltarse, por ejemplo, los alargamientos a la rotura y las resistencias a la

propagación de rotura que se han mejorado en el espumado en molde o mejores valores para la fuerza tensil, alargamiento y deformación residual a la presión en espumas de bloque convencionales con peso muerto elevado.

La presente invención debe ilustrarse por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

## EJEMPLOS

### 5 **Ejemplo 1:** Síntesis del bloque de poliéster (oligoésteres de dietilenglicol-ácido tereftálico):

925,3 g de tereftalato de dimetilo y 546,2 g de dietilenglicol se calentaron en un matraz de varias bocas a 180 °C. El metanol generado durante la reacción de condensación se retira por destilación mediante un puente de destilación. Después de que la formación de metanol se vuelve lenta, se adicionan 4 ppm de tetrabutilato de titanio en forma de una solución al 0,1 % en tolueno y la temperatura se eleva a 220 °C. En estas condiciones la reacción se lleva a su fin, el tiempo total de reacción fue de 40 horas. Después de enfriar se obtuvo un producto viscoso de color amarillo-marrón que se solidificó a un material semejante a cera después de enfriarse.

Índice de ácido: 1,1 mg de KOH/g, índice de hidroxilo: 42 mg de KOH/g.

### **Ejemplo 2:** Síntesis de los copolímeros de bloque

15 En una autoclave a presión se mezclaron 100 g del éster del ejemplo 1 con 150 mg de catalizador de DMC y se calienta a la temperatura de reacción de 120 °C. A esta temperatura se adicionaron lentamente gota a gota 200 g de óxido de propileno de tal modo que la presión interna no subió por encima de los 6 bares. Después de aproximadamente una hora la reacción se finalizó y se obtuvieron 290 g de un producto viscoso ligeramente amarillo. Según ensayo de GPC, el producto tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 5000 g/mol y una amplia distribución de peso molecular.

20 Para el GPC, la muestra se midió como una solución en THF (50 mg en 6 ml) usando un instrumento HP1090 y un ajuste de columna del tipo Polymer Laboratories "5 µm Mixed C" 300\*7.5 mm. La calibración se llevó a cabo usando estándares de poliestireno de Polymer Laboratories

### **Ejemplo 3:** Preparación de la dispersión de polioli

25 200 g de Lupranol 2081 se cargaron inicialmente en un matraz de fondo redondo con un agitador y en una atmósfera de nitrógeno se calentó a 170 °C. A esta temperatura se adicionaron 10 g de copolímero de bloque pulverizado del ejemplo 2 y 150 g de cortes de tereftalato de polietileno (PET) de reciclado de botellas de bebida se añadieron lentamente revolviendo de manera vigorosa. La temperatura se aumentó brevemente a 250°C para fundir el PET cortado. Después de que se hubo formado la dispersión, se enfrió rápidamente por medio de un baño de agua para mantener la carga térmica tan baja como sea posible. Después de enfriamiento completo, se obtuvo una dispersión estable que tenía un índice de hidroxilo de 26 mg de KOH/g.

30

## REIVINDICACIONES

1. Dispersión de polioliol, que contiene al menos

(i) al menos un polioliol seleccionado del grupo constituido por polieteroles y poliesteroles,

5 (ii) al menos una mezcla de partículas de polímero que comprende al menos un polímero termoplástico (P) seleccionado de poli(cloruro de vinilo), poliésteres, poliamidas y copolímeros de los polímeros mencionados y al menos un copolímero de bloque (B) seleccionado del grupo constituido por copolímeros de bloque de poliésteres-poliéteres, copolímeros de bloque de poliamida-poliéteres, copolímeros de bloque de poliestireno-poliéteres o copolímeros de bloque de polietileno-poliéteres,

10 en cuyo caso el copolímero de bloque (B) tiene al menos un bloque compatible con el polímero termoplástico (P) y al menos un bloque compatible con el polioliol, en cuyo caso al menos un copolímero de bloque (B) está contenido en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, respecto del peso total del polímero termoplástico (P) empleado, en la mezcla de partículas de polímero, y en cuyo caso todas las partículas de polímero de las respectivas mezclas de partículas de polímero contienen el mismo polímero termoplástico (P) y el mismo copolímero de bloque (B).

15 2. Dispersión de polioliol según la reivindicación 1, en donde la dispersión de polioliol tiene un contenido de sólidos de 5 a 65 % en peso.

3. Dispersión de polioliol según una de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la mezcla de partículas de polímero contenida en la dispersión de polioliol tiene un diámetro promedio de partícula en el rango de 0,01 a 5,0 micrómetros.

4. Método para producir una dispersión de polioliol, que comprende los pasos de

20 (a) calentar una composición (I) que contiene al menos un polímero termoplástico (P) seleccionado de poliestireno, poliestirenos sustituidos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poli(cloruro de vinilo), poliacrilonitrilo, poliésteres, poliamidas y copolímeros de los polímeros mencionados, al menos un polioliol seleccionado del grupo constituido por polieteroles y poliesteroles, y al menos un copolímero de bloque (B) seleccionado del grupo constituido por copolímeros de bloque de poliésteres-poliéteres, copolímeros de bloque de poliamida-poliéteres, copolímeros de bloque de poliestireno-poliéteres o copolímeros de bloque de polietileno-poliéteres con al menos un bloque compatible con el polímero termoplástico (P) y al menos un bloque compatible con el polioliol y se obtiene una  
25 composición (II),

(b) enfriar la composición (II),

**caracterizado porque** el polímero termoplástico (P) se forma antes de adicionarse al polioliol y porque la composición (I) en el paso (a) se calienta a una temperatura a la que se funde el polímero termoplástico (P) empleado.

30 5. Método según la reivindicación 4, en donde al menos un polímero termoplástico (P) se selecciona del grupo constituido por poliestireno, polietileno y tereftalato de polietileno.

6. Método según una de las reivindicaciones 4 o 5, en donde al menos un copolímero de bloque (B) se emplea en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, respecto del peso total del polímero termoplástico (P) empleado.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 en donde el paso (a) del método se realiza revolviendo.

35 8. Uso de una dispersión de polioliol según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o de una dispersión de polioliol que puede obtenerse según un método según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7 para producir poliuretanos.

9. Método para producir poliuretanos, en donde al menos una dispersión de polioliol según una de las reivindicaciones 1 a 3 o una dispersión de polioliol que puede obtenerse según un método según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7 reacciona con al menos un poliisocianato.