

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 054**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08L 75/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2010 E 10715097 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2411437**

54 Título: **Composición que comprende mezclas estables de polioles**

30 Prioridad:

**25.03.2009 DE 102009014226**

**27.05.2009 DE 102009022854**

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

**17.09.2013**

73 Titular/es:

**BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)**

**Abelstrasse 45**

**46483 Wesel, DE**

72 Inventor/es:

**NAGELSDIEK, RENÉ;**

**GÖBELT, BERND;**

**GREEFRATH, DOROTHÉE;**

**BIECKER, CHRISTIAN y**

**OMEIS, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 423 054 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).

**DESCRIPCION**

Composición que comprende mezclas estables de polioles

5 La presente invención, se refiere a composiciones líquidas, monofásicas, que comprenden por lo menos dos componentes polioliol, reactivos con isocianatos, inherentemente incompatibles, como compatibilizante, por lo menos un copolímero, el cual efectúa la compatibilidad entre los componentes polioliol inherentemente incompatibles, y el cual se encuentra construido a base de ciertas unidades estructurales, las cuales se relacionan más abajo, en este documento, y entre de las cuales, algunas tienen un grupo nitrógeno, protonable, y las cuales, se encuentran por lo menos parcialmente salificadas (saladas), con por lo menos un compuesto orgánico que tiene por lo menos un compuesto orgánico que tiene un grupo ácido y / u opcionalmente, por lo menos parcialmente cuaternizado con un compuesto alquilante, orgánico, así como a sus usos para la producción de poliuretanos.

15 Los poliuretanos, pertenecen a la clase de materiales de construcción, los cuales se utilizan, de una forma típica, en una gran variedad de formas. Éstos pueden utilizarse en forma de espumas rígidas o de espumas flexibles, o en forma compactada, como recubrimientos, adhesivos, sellantes o elastómeros (aplicaciones CASE – del inglés, coatings, adhesives, sealants, elastomeres). Con objeto de asegurar el hecho de que, el poliuretano utilizado, tiene el mejor perfil de propiedades requeridas, para la aplicación particular, se requiere una cuidadosa selección particular de los componentes de partida.

20 Los poliuretanos, se producen mediante la reacción de polioles con poliisocianatos. Mientras que, la selección de los poliisocianatos que se encuentran comercialmente disponibles en el mercado, a gran escala industrial, se encuentra limitada, existe, no obstante, una multiplicidad de polioles, los cuales pueden utilizarse. Esta gama, abarca, por ejemplo, a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los polioles poliéter, hasta los polioles poliéster, hasta los polioles de bajo peso molecular utilizados como extensores de cadena, o como reticulantes de cadena.

30 De una forma típica, para la producción de un poliuretano, se hace reaccionar no únicamente un polioliol específico con poliisocianatos, sino una mezcla de varios polioles, los cuales pueden ser de bajo peso molecular o, comparativamente, de alto peso molecular. En muchos casos, una mezcla de polioles utilizados, no es estable, sino que, ésta, por lo menos, con el tiempo, tiende a una separación de fases. Esta separación de fases, es debida a la incompatibilidad de los polioles utilizados, como por ejemplo, los diferentes pesos moleculares, las diferentes composiciones monoméricas, las diferentes polaridades y / o las diferentes construcciones (como por ejemplo, una construcción aleatoria o una construcción de bloque) de los polioles. De una forma independiente con respecto a sus causas, la incompatibilidad, conduce a diversos problemas con el manejo y el procesado de tales tipos de mezclas de polioles. Por un lado, en muchos casos, no es posible el almacenaje o el transporte de una mezcla de polioles de este tipo, incluso durante cortos períodos de tiempo, debido a la tendencia a la separación de fases entre los polioles. Así, por lo tanto, antes de que las mezclas de polioles puedan procesarse, debe proporcionarse un nuevo proceso de mezclado entre éstos, con objeto de poder asegurar una dispersión homogénea de los componentes polioliol. Esto requiere el hecho de que, el productor de poliuretano, deba invertir en un equipo de mezclado, el cual, además, conlleva un consumo incrementado de energía. Adicionalmente, además, existe un riesgo en cuanto a lo referente a un proceso de mezclado inadecuado de los componentes polioliol, de que el poliuretano producido a partir de éstos, no tenga el perfil de propiedades requerido. Así, por lo tanto, no se ha escaseado en esfuerzos, en cuanto al hecho de efectuar intentos para por lo menos mejorar este problema de separación de los componentes polioliol.

45 Una posible vía para contrarrestar la separación de los componentes polioliol incompatibles, la cual ha sido considerada en el arte anterior de la técnica, como por ejemplo, en el la patente estadounidense US 4 312 973, es la de modificar la estructura de los componentes polioliol incompatibles, de tal forma que, éstos, permanezcan mezclados, entre ellos, en una extensión que sea lo suficientemente estable. No obstante, puesto que, el hecho de modificar los componentes polioliol, conduce, finalmente, a riesgos de modificar el perfil de las propiedades de los poliuretanos producidos a partir de éstos, esta solución para el problema de separación, no es aplicable en muchos casos. Adicionalmente, además, los productores de poliuretano, en la mayoría de la veces, no son productores de los componentes polioliol utilizados y, así, de este modo, éstos están obligados a obtener el perfil de propiedades del poliuretano deseadas, mediante la utilización de componentes polioliol que se encuentran comercialmente disponibles en el mercado.

50 Un intento adicional efectuado para solventar el problema de separación de los componentes polioliol incompatibles entre ellos, realizado en el arte anterior de la técnica especializada, es el consistente en la utilización de un componente, el cual confiere compatibilidad entre los componentes polioliol incompatibles en ellos, con objeto de, por lo menos, enlentecer la tendencia a la separación entre los componentes polioliol incompatibles entre sí.

60 Así, de este modo, en el documento de patente estadounidense US 4 125 505, se describe el hecho de que, los óxidos de polialquileño que tienen cierta construcción como uno de los componentes polioliol, puede mejorarse, en cuanto a lo referente a su compatibilidad, con un extensor de cadena, inherentemente incompatible, de tal modo un polioliol de bajo peso molecular, por mediación de polímeros de adición, en forma de partículas, formado a partir de

monómeros insaturados, tales como, por ejemplo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo. Aquí, en este caso, la desventaja, para el productor de poliuretano, reside en el hecho de que, las partículas de polímero dispersadas, si no se utilizan directamente, pueden sedimentar o tener una influencia no deseada, en las propiedades mecánicas del poliuretano producido a partir de éstas.

5 El documento de patente estadounidense US 5 344 584, propone el proceder al mezclado de una mezcla de dos compuestos reactivos con isocianato, los cuales, normalmente, no son miscibles el uno con el otro, con un compuesto activo de superficie (tensioactivo), el cual, como éter carboxílico ó carboxamida, tiene grupo ácidos. El éster policarboxílico, se deriva, de una forma preferible, de un ácido hidroxicarboxílico, o de una lactona de anillo  
10 abierto. Mediante la adición del componente activo se superficie (tensioactivo) a los componentes polioles incompatibles entre sí, mejora la compatibilidad, pero no siempre en la extensión deseada. Adicionalmente, además, estos ésteres policarboxílicos, no son tampoco universalmente aplicables, debido a su posible reactividad.

15 Las limitaciones, son también probables, mediante la utilización, dada a conocer en el documento de patente estadounidense US 4 673 696, de esteroides insaturados, como compatibilizantes entre polioles reactivos con isocianatos, de cadena corta y de cadena larga, los cuales son inherentemente incompatibles, el uno de el otro. Esto es debido, particularmente, al hecho de que, estas mezclas, pueden utilizarse únicamente para producir un cierto número de poliuretanos, en donde, el uso de esteroides etilénicamente insaturados, no tendrán como resultado, probablemente, en reacciones no deseadas. Estos compatibilizadotes, otra vez, no son siempre aptos para  
20 proporcionar una mejora de la incompatibilidad en una extensión deseable.

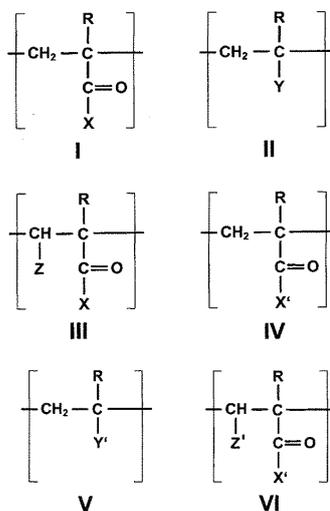
Es un objeto de la presente invención, el solucionar las desventajas correspondientes al arte anterior de la técnica especializada, y eliminar la tendencia a las separación de los componentes poliol reactivos con isocianato, inherentemente incompatibles, que difieren en la construcción, en la polaridad y / o en peso molecular, tanto como  
25 sea posible, hasta su conversión reactiva posterior en poliuretanos.

Una mezcla inherentemente incompatible, para los propósitos de la presente invención, es la consistente en una mezcla de por lo menos dos polioles inherentemente incompatibles, los cuales, al almacenarse a un temperatura de 40°C, presentan, de una forma visible (con el ojo desnudo), una formación de dos fases, una semana después de haberse mezclado, con equipos de mezclado usuales, hasta el punto de consecución de una monofase (es decir de una sola fase).

Esta finalidad, se consigue poniendo a disposición la composición líquida de la presente invención, la cual presenta una mofase, estable al almacenaje, y la cual comprende

- 35
- (1) un componte poliol, reactivo con isocianato,
  - (2) por lo menos un componente poliol reactivo con isocianato, adicional, siendo, este componente poliol, inherentemente incompatible con el componente poliol (1), y
  - (3) como aditivo compatibilizante, por lo menos un copolímero que efectúa el carácter de monofase entre los  
40 componentes poliol (1) y (2),

en donde, el copolímero, puede comprender las siguientes unidades I a VI, y está construido mediante por lo menos una de las unidades estructurales I a II, y de por lo menos una de las unidades estructurales IV a VI.



45

en donde,

R, representa hidrógeno o un radical alquilo,

5 X, representa un grupo  $-OR_1$ , o un grupo  $\begin{matrix} H \\ | \\ -N-R_1 \end{matrix}$

$R_1$ , representa hidrógeno, un radical alquilo, un radical alqueno, un radical alqueno que tiene un grupo funcional, un radical cicloalquilo, un radical aromático, en donde, cada uno de estos radicales, puede también encontrarse sustituido, un radical poliéter ó un radical poliéster, o un radical poliéter / poliéster,;

10 Y, representa un radical aromático, no básico, opcionalmente sustituido, con 4 – 12 átomos de carbono, el cual, opcionalmente, tiene por lo menos un heteroátomo, como miembro de anillo, un

radical lactama de 4 – 8 átomos de carbono, un

15 radical poliéter ó poliéster, unido mediante un puente de  $-O-$  ó de  $\begin{matrix} O \\ || \\ -O-C- \end{matrix}$ , o un

grupo  $\begin{matrix} O \\ || \\ -O-C-R_7 \end{matrix}$ , en donde,

20  $R_7$ , representa un radical alquilo, opcionalmente sustituido, o un radical cicloalquilo, opcionalmente sustituido;

Z, representa un grupo  $-COOR_1$ , en donde,  $R_1$ , es tal y como se ha definido anteriormente, arriba, ó

Z, se combina con el grupo  $\begin{matrix} -C-X \\ || \\ O \end{matrix}$ , en donde, X, es un grupo  $-OR_1$ , y  $R_1$  representa hidrógeno, para formar un

grupo anhídrido, cíclico, o en donde, X, es un grupo  $\begin{matrix} H \\ | \\ -N-R_1 \end{matrix}$ , para formar un grupo imida, cíclico, cuyo nitrógeno, se

25 encuentra sustituido con un radical  $R_1$ , tal y como éste se ha definido anteriormente, arriba,

X', representa un grupo  $\begin{matrix} R_3 \\ | \\ -O-R_2-N \\ | \\ R_4 \end{matrix}$ , ó un correspondiente grupo  $\begin{matrix} R_3 \\ | \\ -O-R_2-N^{\oplus} \\ | \\ R_4 \\ | \\ R_5 \end{matrix} * S^{\ominus}$ , cuaternizado, representa un

grupo  $\begin{matrix} R_6 \\ | \\ -N-R_2-N \\ | \\ R_4 \end{matrix}$ , ó un correspondiente grupo  $\begin{matrix} R_6 \\ | \\ -N-R_2-N^{\oplus} \\ | \\ R_4 \\ | \\ R_5 \end{matrix} * S^{\ominus}$ , cuaternizado,

30 en donde,  $R_2$ , representa un radical alifático, de una forma preferible, un radical alqueno, o un radical aromático, de una forma preferible, un radical arileno,

$R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$ , son iguales o diferentes, y cada una de ellas, representa un radical alquilo, un radical arilo, o un radical arilalqueno, y los radicales  $R_3$ - $R_5$ , los cuales pueden encontrarse opcionalmente sustituidos con un grupo funcional, de una forma preferible, un grupo hidroxilo,

35  $R_6$ , igual o diferente, tiene los significados de unos de los radicales  $R_3$ - $R_5$  ó representa hidrógeno,

$S^{\ominus}$ , representa el radical aniónico, restante, de uno de los compuestos alquilantes (4'), proporcionados posteriormente, abajo, de una forma preferible, un anión haluro, y de una forma más preferible, cloruro, bromuro o yoduro, o representa un anión sulfato, o un anión carboxilato,

40 ó

X', representa un grupo  $\begin{matrix} R_3 \\ | \\ -O-R_2-N \\ | \\ R_5 \end{matrix} * A^{\ominus}$ , ó un grupo  $\begin{matrix} R_6 \\ | \\ -N-R_2-N^{\oplus} \\ | \\ R_4 \\ | \\ R_5 \end{matrix} * A^{\ominus}$ , en donde,

45  $R_2$ , es tal y como se ha definido anteriormente, arriba,

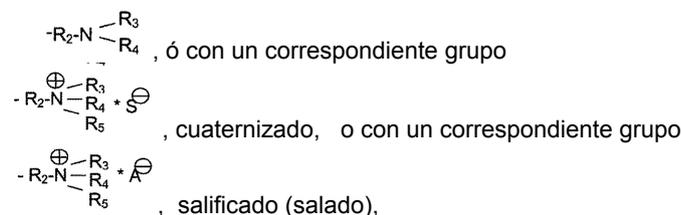
$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , y  $R_6$ , son cada una de ellas, tal y como éstas se han definido anteriormente, arriba, pero, por lo menos una de las  $R_3$ -  $R_5$ , representa hidrógeno, y

$A^{\ominus}$ , representa el radical aniónico restante de uno de los compuestos salificantes (salantes) (4), nombrados

posteriormente, abajo,

ó

5 X', como un grupo  $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{-N-R}_2\text{-N} \\ | \quad | \\ \text{R}_3 \quad \text{R}_4 \end{matrix}$ , se combina con Z', como un grupo -COOR<sub>1</sub>, para formar un grupo imida, cíclico, cuyo nitrógeno, se encuentra sustituido con el grupo



10

en donde, los radicales R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, A<sup>⊖</sup> y S<sup>⊖</sup>, son tal y como éstos se han definido anteriormente, arriba,

15 Y', representa un radical libre, básico, heterocíclico, que contiene N, de una forma preferible, un radical libre, básico, aromático, que contiene por lo menos un átomo de nitrógeno y, opcionalmente, otros heteroátomos adicionales, como miembros del anillo, o representa un radical libre, cicloalifático, saturado o insaturado, que contiene por lo menos un átomo de nitrógeno, y opcionalmente, otros heteroátomos adicionales, como miembros del anillo,

15

20 Z', la cual es idéntica o diferente de X', representa un grupo que tiene el significado de X', o representa un grupo -COOR<sub>1</sub>, en donde, R<sub>1</sub>, es tal y como ésta se ha definido anteriormente, arriba,

20

en donde, las unidades estructurales IV a VI, se encuentran opcionalmente presentes, o por lo menos parcialmente presentes, como salificadas (saladas) con por lo menos un compuesto orgánico, preferiblemente, oligomérico (4) que tiene por lo menos un grupo ácido y / o, opcionalmente, por lo menos parcialmente presente, como cuaternizado, con un compuesto alquilante, orgánico, (4').

25

30 Una mezcla que tiene un carácter monofásico, estable al almacenaje, para los propósitos de la presente invención, es una mezcla inherentemente incompatible, de dos polioles inherentemente incompatibles, los cuales, después de la adición de un aditivo compatibilizante (3), y el mezclado con equipos de mezclado de costumbre, hasta el punto de la obtención de un carácter monofásico, no tiene ninguna formación visible (con el ojo desnudo), de formación de (un carácter de) dos fases, en un transcurso de tiempo de una semana, en el transcurso de un subsiguiente almacenaje, a una temperatura de 40°C.

30

35 El aditivo compatibilizante (3), se añade, de una forma preferible, a la mezcla inherentemente incompatible, de dos polioles inherentemente incompatibles, en unas cantidades tales que, el mezclado con los equipos de mezclado de costumbre, establezca caracteres de monofase, para la mezcla. Es particularmente preferible, para la cantidad añadida del aditivo compatibilizante, el que éste se elija de tal modo que, el carácter monofásico de la mezcla de esta forma obtenido, asegure, por lo menos, el almacenaje anteriormente especificado, arriba, durante un transcurso de tiempo de una semana. Es muy particularmente deseable, para la cantidad añadida de aditivo compatibilizante, el que éste se elija de tal forma que, el carácter de monofase de la mezcla de este modo obtenida, se asegure, para su conversión reactiva en un poliuretano.

40

Los copolímeros utilizados como aditivos compatibilizantes, se caracterizan, de una forma más particular, por el hecho de que, en las unidades estructurales I a VI

45

R, representa hidrógeno, o un radical metilo ó etilo,

X, representa un grupo -NH-R<sub>1</sub>, ó un grupo -OR<sub>1</sub>, en donde, R<sub>1</sub>, representa hidrógeno, un radical alquilo, de 1 a 6 átomos de carbono, un radical alquileo, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y un grupo OH, de una forma preferible, un grupo terminal, o representa un radical de óxido de polialquileo,

50

Y, representa un radical fenilo, naftilo o pirrolidona, opcionalmente sustituido, un radical caprolactama ε, un radical de óxido de polialquileo, unido, vía un anillo de -O-, ó representa un radical acetato,

55

Z, representa un grupo-COOR<sub>1</sub>, en donde, R<sub>1</sub>, es tal y como se ha definido anteriormente arriba, ó

Z, se combina con el grupo  $\begin{matrix} \text{C} & \text{-X} \\ || & \\ \text{O} & \end{matrix}$ , en donde, X, es un grupo -OR<sub>1</sub>, y R<sub>1</sub> representa hidrógeno, para formar un

grupo anhídrido, cíclico, o en donde, X, es un grupo  $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ -\text{N}-\text{R}_1 \end{matrix}$ , para formar un grupo imida, cíclico, cuyo nitrógeno, se encuentra sustituido con un radical  $\text{R}_1$ , tal y como éste se ha definido anteriormente, arriba,

X', representa un grupo  $-\text{O}-\text{R}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ , ó un correspondiente grupo  $-\text{O}-\text{R}_2-\text{N}^{\oplus} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{matrix} * \text{S}^{\ominus}$ , cuaternizado, representa un

5 grupo  $\begin{matrix} \text{R}_6 \\ | \\ -\text{N}-\text{R}_2-\text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ , ó un correspondiente grupo  $\begin{matrix} \text{R}_6 \\ | \\ -\text{N}-\text{R}_2-\text{N}^{\oplus} \end{matrix} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{matrix} * \text{S}^{\ominus}$ , cuaternizado,

en donde,  $\text{R}_2$ , representa un radical alquileo, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

10  $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ , o  $\text{R}_6$ , son iguales o diferentes, y cada una de ellas, representa un radical alquilo, de 1 – 3 átomos de carbono, o un radical bencilo, en donde, los radicales  $\text{R}_3-\text{R}_5$ , pueden encontrarse opcionalmente sustituidos con un grupo OH,

15  $\text{S}^{\ominus}$ , representa el radical aniónico, restante, de uno de los compuestos alquilantes (4'), proporcionados posteriormente, abajo, de una forma preferible, un anión haluro, y de una forma más preferible, cloruro, bromuro o yoduro, o representa un anión sulfato, o un anión carboxilato,

ó

X', representa un grupo  $-\text{O}-\text{R}_2-\text{N}^{\oplus} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{matrix} * \text{A}^{\ominus}$ , ó un correspondiente grupo  $\begin{matrix} \text{R}_6 \\ | \\ -\text{N}-\text{R}_2-\text{N}^{\oplus} \end{matrix} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{matrix} * \text{A}^{\ominus}$ , salificado (salado), en

donde,

20  $\text{R}_2$ , es tal y como se ha definido anteriormente, arriba,

$\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ , y  $\text{R}_6$ , son cada una de ellas, tal y como éstas se han definido anteriormente, arriba, pero, por lo menos una de las  $\text{R}_3-\text{R}_5$ , representa hidrógeno, y

25  $\text{A}^{\ominus}$ , representa el radical aniónico restante de uno de los compuestos salificantes (salantes) (4), nombrados posteriormente, abajo,

ó

X', como un grupo  $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ -\text{N}-\text{R}_2-\text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ , se combina con Z', como un grupo  $-\text{COOR}_1$ , para formar un grupo imida, cíclico,

30 cuyo nitrógeno, se encuentra sustituido con el grupo  $-\text{R}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ , ó uno de los correspondientes grupos, cuaternizados o salificados (salados), definidos anteriormente, arriba,

35 Y', representa un radical heterocíclico básico, alifático o aromático, que tiene 5 – 10 átomos miembros de anillo, y por lo menos un átomo de nitrógeno, como miembro de anillo y, de una forma preferible, representa un radical imidazol, pirrol, pirazol, pirimidina, purina, quinolina ó pirimidina;

Z', la cual es idéntica o diferente de X', representa un grupo que tiene el significado proporcionado anteriormente, arriba, de X', ó representa un grupo  $-\text{COOR}_1$ , en donde,  $\text{R}_1$ , es tal y como se ha definido anteriormente, arriba,

40 en donde, las unidades estructurales IV a VI, se encuentran opcionalmente presentes, como, de una forma preferible, en un porcentaje de hasta un 75%, salificadas (saladas) con por lo menos un compuesto orgánico, oligomérico, (4), que tiene por lo menos un grupo ácido, y / o que se encuentra opcionalmente presente como cuaternizado, con por lo menos un compuesto alquilante (4').

45 El copolímero utilizado como aditivo compatibilizante (3), puede tener una construcción aleatoria o estadística, del tipo gradiente o del tipo bloque, o unidades estructurales, copolimerizadas, las cuales contienen, opcionalmente, estructuras del tipo peine.

50 En una forma preferida de presentación, el aditivo compatibilizante (3), es un copolímero estructurado.

Los copolímeros estructurados, son copolímeros de bloque, lineales, copolímeros de gradiente, copolímeros de bloque ramificados / en forma de estrella, y copolímeros en forma de peine.

Los copolímeros del tipo de gradiente, de los copolímeros que se utilizan en concordancia con la presente invención, son copolímeros, en los cuales, lo largo de las cadenas de polímero, la concentración de las unidades estructurales de un monómero etilénicamente insaturado particular, o las unidades estructurales de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, decrece continuamente y, la concentración de las unidades estructurales de un monómero etilénicamente saturado, diferente, o de las unidades de una mezcla de diferentes monómeros etilénicamente insaturados, se incrementa.

En el documento de patente europea EP 1 416 019 y en el documento de patente internacional WO 01 / 44 389, se hace referencia, a título de ejemplo, a los copolímeros del tipo gradiente.

Los copolímeros de bloque utilizados en concordancia con la presente invención, son copolímeros obtenidos mediante la adición de por dos diferentes monómeros etilénicamente insaturados, dos diferentes mezclas de monómeros etilénicamente insaturados, o mediante la adición de un monómero etilénicamente insaturado y una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, a diferentes tiempos, en la práctica de una polimerización controlada, en donde, un monómero etilénicamente insaturado, o una mezcla monómeros etilénicamente insaturados, se carga, inicialmente, en el inicio de la reacción. En el momento de añadir el monómero adicional etilénicamente insaturado, o la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, o añadir monómeros insaturados etilénicamente insaturados, en múltiples contingentes de adición, los monómeros etilénicamente insaturados añadidos en el inicio de la polimerización, pueden encontrarse ya completamente reaccionados, o pueden encontrarse todavía parcialmente no polimerizados. Como resultado de tale tipo de polimerización, los copolímeros de bloque, tienen, por lo menos, una transición abrupta, en sus unidades estructurales, a lo largo de la cadena del polímero, marcando, dicha transición, la frontera entre los bloques individuales.

Tales tipos de estructuras de copolímeros de bloque, las cuales, se utilizarán, de una forma preferible, son, por ejemplo, copolímeros dibloque, AB, copolímeros tribloque ABA, o copolímeros tribloque ABC. Los ejemplos de producción de tales tipos de estructuras de copolímeros de bloque, se encuentran descritos en los documentos de patente estadounidense US 6.849.679, US 4.656.226, US 4.755.563, US 5.085.698, US 5.160.372, US 5.219.945, US 5.221.334, US 5.272.201, US 5.519.085, US 5.859.113, US 6.306.994, US 6.316.564, y US 6.413.306, y en los documentos de patente internacional WO 01/44389 y WO 03/046029.

Los copolímeros de bloque que se utilizan de una forma preferible en concordancia con la presente invención, contienen bloques que tienen un número mínimo de 3 unidades estructurales por bloque. El número mínimo de unidades estructurales por bloque, de una forma preferible, es de 3, de una forma más preferible, de 5, y de la forma mayormente preferible, de 10.

Cada uno de los bloques, puede contener las mismas unidades estructurales, pero, cada uno de ellos, en números diferentes, o éste se encuentra construido por diferentes unidades estructurales.

En una forma preferida de presentación, el activo compatibilizante (3), tiene una estructura de bloque del tipo A-B, A-B-A, B-A-B, A-B-C y / o A-C-B, en el cual, los bloques A, B y C, representan un composición diferente de las unidades estructurales, en donde,

los bloques A, B y C, difieren en su respectiva composición de las unidades estructurales I-VI, y en donde, la cantidad de unidades estructurales IV-VI, en dos bloques adyacentes, difieren, la una con respecto a la otra, en más de un porcentaje del 5%, en peso, en cada caso.

Se le da un particular preferencia, a las estructuras de bloque, en las cuales,

el bloque A, contiene un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0% hasta un 25%, en peso, de por lo menos una de las unidades estructurales IV-VI, opcionalmente, por lo menos parcialmente salificada (salada), o cuaternizada,

el bloque B, contiene un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 50% hasta un 100%, en peso, de por lo menos una de las unidades estructurales IV-VI, opcionalmente, por lo menos parcialmente salificada (salada), o cuaternizada,

el bloque C, contiene un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0% hasta un 75%, en peso, de por lo menos una de las unidades estructurales IV-VI, opcionalmente, por lo menos parcialmente salificada (salada), o cuaternizada,

en donde, los porcentajes (%) en peso de las unidades estructurales IV-VI, se basen en su forma básica, es decir, no salificada (no salada) o no cuaternizada.

Una forma de presentación muy particularmente preferida, se caracteriza por el hecho de que,

el bloque A, contiene un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0% hasta un 10%, en peso, de por lo menos una de las unidades estructurales IV-VI, opcionalmente, por lo menos parcialmente salificada (salada), o cuaternizada,

el bloque B, contiene un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 75% hasta un 100%, en peso, de por lo menos una de las unidades estructurales IV-VI, opcionalmente, por lo menos parcialmente salificada (salada), o cuaternizada,

el bloque C, contiene un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0% hasta un 50%, en peso, de por lo menos una de las unidades estructurales IV-VI, opcionalmente, por lo menos parcialmente salificada (salada), o cuaternizada,

en donde, los porcentajes (%) en peso de las unidades estructurales IV-VI, se basen en su forma básica, es decir, no salificada (no salada) o no cuaternizada.

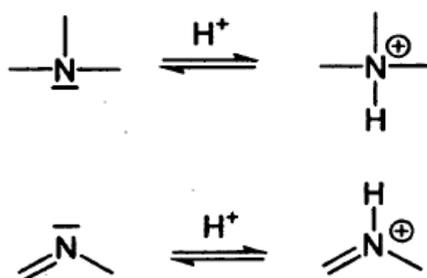
En una composición total preferida del copolímero utilizado como aditivo compatibilizante, la proporción de las unidades estructurales IV-VI, en estado no salificado (no salado) o no cuaternizado, es la correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 5%, en peso, hasta un 95%, en peso, de una forma preferible, desde un 15%, en peso, hasta un 60%, en peso, y de una forma todavía más preferible, desde un 20%, en peso, hasta un 45%, en peso, en base al peso total del copolímero.

El peso molecular medio, numérico,  $M_n$ , de los polímeros en concordancia con la presente invención es, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1000 g/mol hasta 250000 g/mol, de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 2000 g/mol hasta 25000 g/mol, y de una forma todavía más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 2500 hasta 10000 g/mol.

La determinación del peso molecular, se realiza mediante la utilización de cromatografía de permeación en gel (GPC), y esta se aclara, de una forma más particular, en los ejemplos.

Los copolímeros utilizados en concordancia con la presente invención, son notables, por lo menos por una de las unidades estructurales IV a VI, la cual tiene un grupo nitrógeno protonable, como resultado de la polimerización de un correspondiente monómero etilénicamente insaturado, o en donde, tal tipo de grupo nitrógeno protonable, se ha incorporado en la molécula, mediante una reacción de análogos de cadena.

Un grupo protonable, para los propósitos de la presente invención, es un grupo, en el cual, un átomo de nitrógeno, puede reaccionar, en presencia de un protón, para formar un catión, si bien, esta reacción, eventualmente y dado el caso, puede también transcurrir de una forma reversible. Esto puede ilustrarse, en forma de diagrama, a título de ejemplo, mediante la utilización de las siguientes estructuras:



Los ejemplos de los compuestos que tienen grupos nitrógeno protonables son, por ejemplo, los compuestos que tienen grupos amino, primarios, secundarios y terciarios, y comprenden, también, a compuestos que tienen radicales heterocíclicos, alifáticos o aromáticos, que contienen por lo menos un átomo de nitrógeno, y opcionalmente, otros heteroátomos adicionales, como miembros de anillo, tales como radicales heterocíclicos, alifáticos o aromáticos, derivados de pirrol, imidazol, pirazol, piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, dihidropirrol, pirrolina, pirrolidina, tiazol, isotiazol, oxazol, isoxazol, dihidrooxazol, oxazolán, oxazolína, azepina, piperazin, morfolina, tiazina, indol, benzimidazol, quinolina, benzina, triazol ó triazina.

Se da una preferencia particular, a los compuestos alifáticos, monoetilénicamente insaturados, que tienen grupo amino, primarios, secundarios y / o terciarios, cuyos grupos amino, pueden encontrarse sustituidos con radicales libres, alifáticos y / o aromáticos, de una forma preferible, radicales libres alquilo  $C_1$ - $C_6$  y / o radicales libres arilo  $C_6$ - $C_{10}$ , y también, heterociclos, preferiblemente aromáticos, con contenido en nitrógeno, que tienen 5 - 6 miembros de anillo, y que se derivan, de una forma preferible, del imidazol o de la piridina.

5 La unidades estructurales I – IV de los polímeros utilizados en concordancia con la presente invención, pueden derivarse, de una forma preferible, de los grupos amino que tienen monómeros, preferiblemente alifáticos, etilénicamente insaturados y / o heterociclos, preferiblemente aromáticos, que contienen vinilo, que tienen por lo menos un átomo de nitrógeno protonable. Puede utilizarse, con una particular preferencia, un derivado del ácido (met)acrílico - tal como un (met)acrilato ó (met)acrilamida- que tengan por lo menos un grupo amino -, con una preferencia muy particular, un alquil(met)acrilato C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que tenga por lo menos un grupo amino, tal como, por ejemplo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo ó (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, alquil(met)acrilamidas C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que contengan amino, tal como por ejemplo (met)acrilamida de N,N-dimetilaminopropilo, o heterociclos de vinilo básicos, tales como, por ejemplo, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina, ó vinilimidazol.

15 Las unidades estructurales que contienen amino, de copolímeros, utilizadas en concordancia con la presente invención, son también susceptibles de poderse obtener mediante la modificación de unidades estructurales, después de su producción, como por ejemplo, mediante la polimerización de monómeros etilénicamente infatuados que contienen oxirano, tales como, por ejemplo, el metacrilato de glicidilo, y la reacción subsiguiente con aminas reactivas apropiadas.

20 De una forma alternativa, puede también utilizarse la esterificación / amidación ó transesterificación / transamidación de unidades estructurales de copolímeros derivados del ácido (met)acrílico, de sus ésteres y de sus amidas, o del ácido maléico, sus anhídridos o sus ésteres, con aminoalcoholes o compuestos polifuncionales de poliamino, apropiados, para incorporar correspondientes grupos nitrógeno protonables, en los respectivos copolímeros. Los ejemplos de esta reacción son, por ejemplo, la amidación de unidades estructurales derivadas del ácido (met)acrílico, o la amidación de unidades estructurales derivadas de (met)acrilatos, tales como la 3-dimetilaminopropilamina, el 3-dimetilaminopropilamina, el 3-aminopropilimidazol, ó las piridinas amino-sustituídas.

25 Las aminas terciarias, pueden también convertirse con oxígeno, compuestos peroxo, tales como, por ejemplo, los ácidos percarboxílicos, ó con peróxido de hidrógeno, en óxidos de aminas, los cuales pueden adicionarse salificarse (salarse), con ácidos, tales como el ácido clorhídrico, por ejemplo.

30 El copolímero con átomos de nitrógeno protonables, el cual se obtiene mediante la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, puede salificarse (salarse) y / o cuaternizarse, por lo menos parcialmente, mediante un procedimiento conocido por parte de las personas expertas en el arte especializado de la técnica.

35 Para su salificación o salado, las unidades estructurales con grupos nitrógeno protonables, pueden hacerse reaccionar con compuestos orgánicos (4), que tengan grupos ácidos, y de la forma que se mencionado anteriormente, arriba.

40 Los compuestos (4) que son de utilidad, para la salificación o salado de las unidades estructurales IV-VI, pueden ser, por lo menos, un componente que forme una sal, seleccionado de entre el grupo consistente en los ácidos carboxílicos, fosfónicos, o fosfóricos, monocíclicos, bicíclicos o tricíclicos, opcionalmente sustituidos, y los ácidos carboxílicos, fosfónicos, o fosfóricos, alifáticos, opcionalmente sustituidos, o por lo menos un compuesto cuaternizante (4'), seleccionado de entre el grupo consistente de haluros de alquilo ó ésteres de alquilo del ácido sulfúrico, o un sistema que comprenda un compuesto epoxi y un ácido carboxílico.

45 Un grupo preferido de los ácidos sulfónicos, carboxílicos, o fosfónicos, monocíclicos, bicíclicos ó tricíclicos, sustituidos, se representan mediante la siguiente fórmula:



55 en donde,

60 A, representa un grupo carboxi, sulfona ó P(=O)(OH)<sub>2</sub>, y R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> ó R<sub>9</sub>, representa, cada una de ellas de una forma independiente, hidrógeno ó un sustituyente seleccionado de entre el grupo consistente en grupos funcionales o grupos funcionales derivados, seleccionados de entre el grupo consistente en hidroxilo, oxo, tio, -NO<sub>2</sub>, carboxi, sulfona, carbamoilo, sulfo, sulfamoilo, amonio, amidino, ciano, formamida, y halógeno, ó

65 Los grupos R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> ó R<sub>9</sub>, representan, cada uno de ellos, de una forma independiente, grupos alifáticos, cicloalifáticos, ó heterocicloalifático, saturados o insaturados, grupos arilo carboxílicos o heterocíclicos, grupos carbocíclicos, heterocíclicos, o carbocíclicos – heterocíclicos, fusionados, los cuales pueden encontrarse sustituidos, de una forma adicional, de la forma que se ha mencionado anteriormente, arriba.

Los compuestos específicos que forman sales, los cuales se seleccionan de entre grupo consistente en los ácidos sulfónicos, monocíclicos y bicíclicos, se facilitan abajo, a continuación:

5 ácido 3-nitrobenzenosulfónico, ácido 4-sulfoftálico, ácido 4-clorobenzenosulfónico, ácido 4-hidroxi-3-nitrobenzenosulfónico, ácido 4-dodecylbenzenosulfónico, 2,5-dihidroxibenzenosulfónico ácido, ácido sulfanílico, ácido benzeno-1,3-disulfónico, ácido 3-sulfobenzóico, ácido 4-acetilsulfónico, ácido 4-succinimidobenzenosulfónico, ácido 4-ftalimidobenzenosulfónico.

10 Otros ácidos sulfónicos adicionales que son apropiados para su uso como componentes que forman sales, son

El ácido (+)-alcanfor-10-sulfónico y sus isómeros, el ácido naftaleno-2-sulfónico, el ácido naftalenotrisulfónico, mezcla de isómeros, como por ejemplo, el ácido naftaleno-1,3,6-trisulfónico, el ácido naftaleno-1-sulfónico, y sus isómeros, el ácido naftaleno-1,5-disulfónico y sus isómeros, el ácido 8-hidroxiquinolinsulfónico.

15 Son también apropiados, para su uso como componentes que forman sales, los siguientes ácidos carboxílicos o fosfóricos, monocíclicos o bicíclicos:

20 el ácido ftálico, el anhídrido trimelítico, el ácido isoftálico, el ácido, 5-nitroisoftálico, el ácido 4-nitrobenzóico, y sus isómeros, el ácido benzóico, la 4-sulfamida, el ácido 3,5-dinitrobenzóico y sus isómeros, el ácido 1-naftilacético, el ácido 2-clorobenzóico y sus isómeros, el ácido 3-hidroxinaftóico, el ácido 2,4-diclorobenzóico y sus isómeros, la N-(4-carboxifenil)ftalimida, el ácido 4-fenilbenzóico, el ácido 1-naftóico, la ftaloilglicina, el ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico, 2,4-diclorofenoxiacético ácido, 3-ftalimidopropionico ácido, el ácido 2-ftalimidopropiónico, el ácido 4-metil-2-ftalimidovalérico, el ácido 2-ftalimidoisovalérico, el ácido 2-ftalimidobutírico, el ácido ftalimidosuccínico, el ácido 2-ftalimidoglutarico, el ácido 2-ftalimidobenzóico, el ácido 2,4,6-triclorofenoxiacético, el ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)propiónico, el ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico, el ácido 3-(2,4-diclorobenzoil)propiónico, el ácido 3-(2,4-diclorobenzoil)butírico, el ácido 2,4-diclorofenilacrílico, el ácido 3-(4,5-dicloroftalimido)benzóico, el ácido 2-tetracloroftalimidobenzóico, el ácido 3-tetracloroftalimidobenzóico.

30 Estos compuestos orgánicos relacionados anteriormente, arriba, los cuales tienen por lo menos un grupo de ácido carboxílico, de ácido sulfónico, de ácido fosfónico y / o ácidos fosfóricos, puede también utilizarse, de una forma preferible, como compuestos de ésteres. Estos compuestos de ésteres, pueden oligoméricos o poliméricos, y pueden incluir, por lo menos, uno o más grupos carboxílicos, sulfónicos, fosfónicos y / o fosfóricos.

35 Los compuestos correspondientes, son

los ésteres fosfóricos de la fórmula:  $(HO)_{3-n}PO(OR_{10})_n$ , con  $n = 1$  ó  $2$ , ó

los ésteres fosfónicos, de la fórmula  $R_{13}PO(OH)(OR_{10})$ ,

40 los ácidos sulfónicos de la fórmula general  $HOSO_2R_{11}$ ,

los ésteres del ácido sulfúrico de la fórmula  $HOSO_3R_{11}$ ,

45 en donde,  $R_{10}$  y  $R_{11}$ , los cuales son iguales o diferentes, representan un radical alquilo, arilo ó aralquilo, que tiene por lo menos 5 átomos de carbono y / o una radical de un alcohol etoxilado, que tiene un peso molecular medio, numérico, de hasta 5000 g/mol, y / o un radical que tiene por lo menos un grupo éster carboxílico, que tiene un peso molecular medio, numérico, de hasta 5000 g/mol, o un radical poliéter poliéster, que tiene, de una forma preferible, un peso molecular medio, numérico, de hasta 5000 g/mol, o una mezcla de tales tipos de compuestos;  $R_{13}$ , igual o  
50 diferentes, en cada caso, tiene el significado de  $R_{10}$ , ó representa hidrógeno.

En una forma preferible de presentación, la salificación (salado), se efectúa mediante la utilización de ésteres poliméricos de ácidos carboxílicos, de ácidos sulfónicos, de ácidos fosfónicos y / o de ácidos fosfóricos, los cuales, de una forma preferible, derivan de los óxidos de polialquileno. Se da una especial preferencia, a los ésteres  
55 poliméricos de los ácidos carboxílicos y / o fosfóricos, obtenidos mediante la reacción de óxidos de polialquileno derivados de óxidos de alquileno que tienen 1 – 4 átomos de carbono, de una forma preferible, de óxido de etileno y / o de óxido de propileno, y los cuales, de una forma preferible, tienen 3 – 15 unidades repetitivas de óxido de alquileno.

60 Se le da una preferencia muy particular, a la utilización de óxidos de polialquileno poliméricos, de los ácidos carboxílicos y fosfóricos, de una forma preferible, al óxido de etileno y / o propileno, para la salificación o salado, los cuales se encuentran adicionalmente conectados, por lo menos vía un enlace de éter, a un alcohol  $C_1$ - $C_{24}$ , ó adicionalmente, vía un enlace de éster, a un radical de ácido graso. Los grupos ácidos de estos ésteres poliméricos de ácidos, se encuentran aquí presentes, de una forma preferible, en forma de ésteres de ácidos, parciales, de los  
65 ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos, como por ejemplo, de los monoésteres de ácidos, parciales, de los ácidos

diacarboxílicos, tales como por ejemplo, los monoésteres de ácidos, de los ácidos dicarboxílicos, tales como el ácido succínico, el ácido maléico, ó el ácido ftálico, ó en forma de mono- ó diésteres del ácido trimelítico. Los correspondientes ésteres poliméricos de ácidos carboxílicos, son susceptibles de poderse obtener, mediante la reacción de alcoxilados alquílicos, arílicos, aralquílicos ó alquilarílicos, tales como, por ejemplo, etoxilados nonilfenol, etoxilados de isononilalcohol, etoxilados de isotridecinalcohol ó poliésteres de óxido de de alquileno inciados con butanol ó metanol, con ácidos di-tricaboxílicos ó tricarboxílicos, ó derivados de éstos (como por ejemplo, anhídridos, haluros).

De una forma alternativa, los productos de fosforilación de estos alcoxilados, pueden utilizarse como ésteres poliméricos del ácido fosfórico.

De una forma alternativa, o adicionalmente, para salificar o salar con los componentes ácidos descritos anteriormente, arriba, los grupos nitrógenos protonables de los copolímeros en concordancia con la presente invención, pueden también cuaternizarse, mediante la utilización de una reacción alquilante, con, por ejemplo, haluros de alquilo, como por ejemplo, yoduro de metilo, cloruro de metilo, o cloruro de bencilo, con sulfatos de dialquilo, tales como, por ejemplo, sulfatos de dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ó con un compuesto de oxirano, en presencia de un ácido carboxílico.

Los copolímeros utilizados en concordancia con la presente invención, pueden tener no únicamente unidades estructurales salificadas, sino también, unidades estructurales quaternizadas, en cualquier copolímero. Pero es también asimismo posible, el utilizar una mezcla de un copolímero por lo menos parcialmente salificado, con un copolímero por lo menos parcialmente cuaternizado.

Mediante la utilización de monómeros etilénicamente insaturados, ya salificados o cuaternizados (bien ya sea mediante protonación o bien ya sea mediante alquilación), es posible la obtención de las unidades estructurales IV-VI, en su forma salificada y / o cuaternizada, también, mediante polimerización directa de monómeros salificados y / o cuaternizados.

Los ejemplos de tales tipos de monómero, los cuales pueden utilizarse directamente para la polimerización, son, por ejemplo, el etil(met)acrilato-cloruro de 2-trimetilamonio, el propil(met)acrilato-cloruro de 3-trimetilamonio, y el metil(metacrilato)-cloruro de bencildimetilamonio.

Los copolímeros utilizados en concordancia con la presente invención, especialmente, de las unidades estructurales I – III, son susceptibles de poderse obtener, de una forma preferible, mediante la utilización de los siguientes monómeros etilénicamente insaturados: (met)acrilatos de alquilo de cadena lineal, alcoholes ramificados o cicloalquílicos que tienen de 1 a 22 átomos de carbono, como por ejemplo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de alilo, y (met)acrilato de t-butilo; (met)acrilatos de arilo, como por ejemplo, (met)acrilato de bencilo ó (met)acrilato de fenilo, en donde, los radicales arilo, pueden encontrarse, cada uno de ellos, insustituido o sustituido hasta cuatro veces, como por ejemplo, metacrilato de 4-nitrofenilo; (me)acrilatos de hidroxialquilo de cadena lineal, dioles ramificados o alifáticos, que tienen de 2 a 36 átomos de carbono, como por ejemplo, metacrilato de 3-hidroxi-propilo, monometacrilato de 3,4-dihidroxi-butilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, metacrilato de 2-hidroxi-butilo, monometacrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol, metacrilato de hidroxifenoxipropilo, mono(met)acrilatos de éteres oligoméricos o poliméricos,, como por ejemplo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles ó politilenglicos / propilenglicoles mezclados, (met)acrilato de de éter metílico de poli(propilenglicol) que tienen de 5 a 80 átomos de carbono, (met)acrilato de metoxietoxietilo, (met)acrilato de 1-butoxi-propilo, (met)acrilato de ciclohexiloximetilo, (met)acrilato de metoximetoxietilo, (met)acrilato de benciloximetilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de 2-butoxi-etilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de aliloximetilo, (met)acrilato de 1-etoxibutilo, (met)acrilato de 1-etoxietilo, (met)acrilato de 1-etoximetilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo modificados con caprolactona y / o valerolactona que tienen un peso molecular medio, numérico, M<sub>p</sub>, de 220 a 1200, en donde, los hidroxi-(met)acrilatos, se derivan, de una forma preferible, de dioles de cadena lineal, ramificados, o cicloalifáticos, que tienen de 2 a 8 átomos de carbono; (met)acrilatos de alcoholes halogenados, como por ejemplo, (met)acrilatos de perfluoroalquilo, que tienen de 6 a 20 átomos de carbono; (met)acrilatos que contienen oxirano, como por ejemplo, metacrilato de 2,3-epoxibutilo, metacrilato de 3,4-epoxibutilo, y (met)acrilato de glicidilo; estireno y estirenos sustituidos, como por ejemplo, α-metilestireno ó 4-metilestireno; metacrilonitrilo y acrilonitrilo; heterociclos no básicos que contienen vinilo, como por ejemplo, [2-(metacrililoiloxi)etil]-2-imidazolina y N-vinil-pirrolidona, N-vinilcaprolactama; ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo, acetato de vinilo; ácido maléico, anhídrido maléico, monoésteres del ácido maléico, y diésteres del ácido maléico; maleimida, N-fenilmaleimida y meleimidias N-sustituidas que tienen grupos alquilo de cadena lineal, de cadena ramificada o cicloalifáticos que tienen de 1 a 22 átomos de carbono, como por ejemplo, N-etilmaleimida y N-octilmaleimida; (met)acrilamida; acrilamidas N-alquil-sustituidas ó N,N-dialquil-sustituidas, que tienen grupos alquilo de cadena lineal, de cadena ramificada o cicloalifáticos que tienen de 1 a 22 átomos de carbono, como por ejemplo, n-(t-butil)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida; (met)acrilatos que contienen sililo, como por ejemplo, (met)acrilato de trimetilsililo y metacrilato de 3-(trimetilsilil)propilo.

Después de que la polimerización haya tenido lugar, las unidades estructurales derivadas de estos monómeros etilénicamente insaturados, puede modificarse adicionalmente. Así, por ejemplo, las estructuras de oxirano, pueden hacerse reaccionar con compuestos nucleofílicos, tales como el ácido 4-nitrobenzónico. Los grupos hidroxilo, pueden hacerse reaccionar con lactonas, como por ejemplo, la  $\epsilon$ -caprolactona, para formar poliésteres; y los grupos OH, pueden liberarse de los grupos éster, mediante escisión de ésteres, catalizada mediante ácidos o catalizada mediante bases.

De una forma preferible, el aditivo compatibilizante (3), es un copolímero estructurado y, de una forma preferible, un copolímero de bloque, de gradiente o de peine, producido, de una forma preferible, mediante un proceso de polimerización por radicales libres, o iónico.

Es particularmente preferible, el producir tales tipos de aditivos compatibilizantes (3), mediante una polimerización controlada por radicales libres, o mediante una polimerización mediante transferencia de grupos.

Dependiendo de cual tipo de técnica de polimerización se utiliza, de entre las técnicas de polimerización citadas anteriormente, arriba, se obtienen diferentes copolímeros, incluso cuando se utilizan monómeros etilénicamente insaturados idénticos, e incluso a los mismos factores de relación molar, debido al hecho de que, las diferentes técnicas de polimerización, pueden conducir a diferentes microestructuras, o pueden ser más precisas, para diferentes secuencias de las unidades estructurales I – VI. Así, por ejemplo, los copolímeros de bloque producidos mediante diferentes técnicas, procedentes de mezclas de monómeros idénticas, se obtendrán bloques diferentemente estructurados. Adicionalmente, además, los copolímeros, pueden también diferir con respecto a su peso molecular, y su distribución del peso molecular. Lo mismo, es válido para los copolímeros de gradientes semejantes.

Se conocen varios procedimientos, en la literatura especializada, para conducir una polimerización controlada. Una supervisión de algunos procedimientos, es la que se encuentra en Prog. Polym. Sci. 32 (2007), 93 – 146.

Como técnicas de polimerización para producir los copolímeros utilizados como aditivo compatibilizante, en las composiciones de la invención, pueden utilizarse cualesquiera técnicas de polimerización correspondientes al arte especializado de la técnica anterior, para la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados.

Se mencionarán, ahora, algunas tecnologías para conducir polimerizaciones controladas, mediante la vía de ejemplos.

La polimerización por radicales mediante transferencia de átomos (ATPR – del inglés Atom Transfer radical polymeritation -), proporciona una polimerización controlada y ésta se describe, por ejemplo, en Chem. Rev. 2001, 101, 2921 y en Chem. Rev. 2007, 107, 2270-2299.

Los procedimientos controlados de polimerización, incluyen, también, al procedimiento de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), el cual, cuando se utilizan ciertos reguladores de polimerización, se conoce, también, como MADIX (diseño macromolecular vía intercambio de xantanos) y transferencia de cadena por adición-fragmentación. Los procedimientos RAFT, se describen, por ejemplo, en Polym. Int. 2000, 49, 993, Aust. J. Chem. 2005, 58, 379, J. Polym. Sci. Parte A: Polym. Chem. 2005, 43, 5347, Chem. Lett. 1993, 22, 1089, J. Polym. Sci., Parte A 1989, 27, 1741, y también, 1991, 29, 1053, y también 1993, 31, 1551 y también 1994, 32, 2745 y también 1996, 34, 95 y también 2003, 41, 645 y también 2004, 42, 597 y también 2004, 42, 6021 y en Macromol. Rapid Commun. 2003, 24, 197, en Polymer 2005, 46, 8458-8468 y también en Polymer 2008, 49, 1079-1131 y en el documento de patente estadounidense US 6 291 620, y en los documentos de patente internacional WO 98/01478, WO 98/58974 y WO 99/31144.

Un procedimiento adicional para la polimerización controlada, utiliza compuestos nitroxilo, como reguladores de polimerización (NMP), y dicho procedimiento, se da a conocer, por ejemplo, en Chem. Rev. 2001, 101, 3661.

Un procedimiento controlado de polimerización, adicional, es el consistente en la polimerización por transferencia de grupos (GTP), tal y como éste se da a conocer, por ejemplo, en O.W. Webster en "Group Transfer Polymerization" – Polimerización por transferencia de grupos, - en "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", volumen 7, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger y G. Menges, Eds., Wiley Interscience, New York 1987, página 580 y siguientes, y también, en O.W. Webster, Adv. Polym. Sci. 2004, 167, 1-34.

La polimerización controlada por radicales libres, mediante tetrafeniletano, la cual se encuentra descrita en Macromol. Symp. 1996, 111, 63, por ejemplo, es un ejemplo adicional de las polimerizaciones controladas.

La polimerización controlada por radicales libres, mediante difeniletano, como regulador de polimerización, se encuentra descrita, por ejemplo, en Macromolecular Rapid Communications, 2001, 22, 700.

La polimerización controlada por radicales libres, mediante iniferters (agentes de iniciación de transferencia y de terminación), se da a conocer, por ejemplo, en *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 1982, 3, 127.

5 La polimerización controlada por radicales libres, mediante complejos orgánicos de cobalto, se conoce, por ejemplo, a raíz de los trabajos publicados en *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 7973, en *Journal of Polymer Science: Parte A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 1753-1766 (2000), en *Chem. Rev.* 2001, 101, 3611-3659 y también, en *Macromolecules* 2006, 39, 8219-8222.

10 Una técnica adicional de polimerización controlada, es la consistente en la transferencia de cadena degenerativa, con compuestos de yodo, tal y como se describe, por ejemplo, *Macromolecules* 2008, 41, 6261, en *Chem. Rev.* 2006, 106, 3936-3962, ó en el documento de patente estadounidense US 7 034 085.

15 La polimerización controlada por radicales libres, en presencia de tiocetonas, se encuentra descrita, por ejemplo, en *Chem. Commun.* 2006, 835-837 y en *Makromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 746-753.

20 De una forma más particular, los copolímeros estructurados preferibles, son susceptibles de poderse obtener mediante la utilización de cualesquiera de las técnicas controladas de polimerización, vivas (vivaces), correspondientes al arte especializado de la técnica, tales como, por ejemplo, las consistentes en ATRP, RAFT, MADIX, NMP GTP, las técnicas de polimerización controladas por radicales libres, mediante tetrafeniletano, las técnicas de polimerización controlada por radicales libres, mediante 1,1-difeniletano, las técnicas de polimerización controlada por radicales libres, mediante "iniferters", las técnicas de polimerización controlada por radicales libres, en presencia de tiocetonas, y las técnicas de polimerización controlada por radicales libres, mediante complejos orgánicos de cobalto.

25 Los iniciadores utilizados en procedimientos particulares de polimerización, son conocidos por parte de las personas usualmente expertas en el arte especializado de la técnica. En los procedimientos de polimerización por radicales libres, pueden utilizarse, por ejemplo, no únicamente iniciadores azóicos, tales como el azobisisobutironitrilo, los compuestos peroxi, tales como el peróxido de dibenzoilo y el peróxido de dicumilo, sino también, persulfatos tales como el peroxodisulfato amónico, el peroxodisulfato sódico, y el peroxodisulfato potásico.

30 De una forma similar, los iniciadores, los reguladores de polimerización y los catalizadores utilizados para los procedimientos vivos de polimerización controlada, son conocidos, por parte de las personas usualmente expertas en el arte especializado de la técnica.

35 Los iniciadores para la polimerización por radicales mediante transferencia de átomos, son, por ejemplo:

40 los haloalcanos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, tales como el tetrabromuro de carbono y el 1,1,1-tricloroetano;

los haloalcoholes que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, tales como el 2,2,2-tricloroetanol; el ácido 2-halocarboxílico y sus ésteres con 2 a 20 átomos de carbono, tales como el ácido cloroacético, el ácido 2-bromopropiónico, el 2-bromopropionato de metilo, el 2-cloropropionato de metilo, el 2-bromoisobutirato de etilo y el 2-cloroisobutirato de etilo;

45 los 2-halo-carbonitrilos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, tales como el 2-cloroacetronitrilo y el 2-bromopropionitrilo;

los sulfonilcloruros de alquilo y de arilo que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, tales como el cloruro de metanosulfonilo y el cloruro de bencenosulfonilo; y

50 los 1-aril-1-haloalcanos que tienen de 7 a 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el cloruro de bencilo, el bromuro de bencilo y 1-bromo-1-feniletano.

Los catalizadores para ATRP son, por ejemplo, los complejos del cloruro o del bromuro de cobre de ligandos que contienen hidrógeno, tales como la 2,2'-bipiridina ó la N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina, los cuales pueden generarse in situ, a partir de metal cobre, ligando e iniciador. Otros catalizadores adicionales, se citan, en *Chem. Rev.* 2001, 101, 2921 y en *Prog. Polym. Sci* 32 (2007) 93-146, y también en *Chem. Rev.* 2007, 107, 2270-2299.

55 Adicionalmente, además, según el estado actual de la técnica, para algunos procesos de polimerización, pueden utilizarse aductos del iniciador, con el regulador de polimerización, como por ejemplo, alcoxiaminas, para el proceso de NMP (anteriormente citado, arriba). Los ejemplos de éstos, se encuentran descritos en *Chem. Rev.* 2001, 101, 3661, "V. Approaches to Alkoxyamines" o en *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2004, 43, 6186. Es adicionalmente posible, el formar el iniciadores / reguladores in situ, según se describe, por ejemplo, en *Makromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 147, para los procedimientos de NMP. Otros ejemplos adicionales de iniciadores / reguladores, para el procedimiento de NMP son, por ejemplo, el 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo (TEMPO) ó el N-*tert*-butil-N-[1-dietilfosfono-(2,2-dimetilpropil)]nitroxilo, y también, los compuestos citados en el documento de patente internacional WO 96/24620 y en el documento de patente alemana DE 60 2004 008967.

65

En el procedimiento de GTP, se utilizan siliceteno-acetales, tales como, por ejemplo, [(1-metoxi-2-metil-1-propenil)oxi]trimetilsilano, como iniciadores. Otros ejemplos adicionales, pueden encontrarse en los documentos de patente estadounidense US 4822859 y US 4780554, y en documento de patente europea EP 0184692 B1.

5 En el procedimiento de GTP, se utilizan fluoruros, según se describen en el documento de patente estadounidense US 4659782 y oxianiones, según se describen en el documento de patente estadounidense US 4588795, como catalizadores. Un catalizador preferido para el procedimiento de GTP, es el clorbenzoato de tetrabutylammonio.

10 Como reguladores para el procedimiento de RAFT, pueden utilizarse, por ejemplo, los ésteres del ácido tiocarboxílico, los tiocarbamatos y los ésteres del ácido xantogénico, los cuales, a menudo, se utilizan en combinación con iniciadores de radicales libres, tales como, por ejemplo, los iniciadores azóicos, los compuestos peroxi o los persulfatos.

15 Los catalizadores para la polimerización controlada por radicales libres, con complejos orgánicos de cobalto, se mencionan, por ejemplo, en *Chem. Rev.* 2001, 101, 3611.

Ejemplos adicionales de iniciadores, reguladores de polimerización y catalizadores utilizados en procesos vivos de polimerización controlada, se mencionan en la literatura anteriormente citada, arriba, concerniente a las técnicas de polimerización. Es también posible el uso de los denominados iniciadores de función dual o heterofuncionales, descritos en, por ejemplo, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 671-722.

20 Las citadas polimerizaciones, pueden llevarse a cabo en disolventes orgánicos y / o en agua, o sin un disolvente. Cuando se utilizan disolventes, la polimerización, puede llevarse a cabo en un disolvente clásico de polimerización, a cuyo efecto, el polímero se disuelve en el disolvente, o como una polimerización en emulsión o en miniemulsión, según se describe, por ejemplo, en *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2004, 43, 6186, y en *Macromolecules* 2004, 37, 4453. El polímero obtenido en emulsión o en microemulsión, puede solubilizarse en agua, mediante la formación de una sal, de tal forma que se produzca una solución homogénea de polímero. No obstante, los copolímeros, pueden todavía ser insolubles en agua, después de la salificación.

25 Además, los copolímeros obtenidos, no se definen necesariamente, aquí, vía el regulador de polimerización, como grupo terminal. El grupo terminal, puede encontrarse, después de la polimerización, enteramente separado (disociado) o parcialmente separado. Así, por ejemplo, el grupo final nitroxilo de los copolímeros producidos vía NMP, pueden disociarse o separarse termalmente, subiendo la temperatura a un valor por encima de la temperatura de polimerización. Esta separación del regulador de polimerización, puede también realizarse, por ejemplo, mediante la adición de compuestos químicos adicionales, como por ejemplo, derivados fenólicos, o mediante un procedimiento como el que se encuentra descrito en *Macromolecules* 2001, 34, 3856.

30 Un regulador de RAFT con contenido en azufre, puede disociarse o separarse del copolímero, termalmente, procediendo a aumentar la temperatura, mediante la adición de agentes oxidantes, tales como el peróxido de hidrógeno, perácidos, ozono, u otros agentes blanqueantes o decolorantes, o pueden hacerse reaccionar con nucleófilos, tales como las aminas, para formar un grupo terminal tiol.

35 Adicionalmente, además, los grupos terminales halógenos generados mediante ATRP, pueden separarse o disociarse, mediante reacciones de eliminación, o convertirse en otros grupos terminales, mediante reacciones de sustitución. Los ejemplos de tales tipos de transformaciones, se mencionan en *Chem. Rev.* 2001, 101, 2921.

40 Un objetivo adicional de la presente invención, consiste en proporcionar la producción de copolímeros, utilizados en concordancia con la presente invención, mediante un polimerización controlada, viva (vivaz), por radicales libres, o mediante la polimerización de transferencia de grupos.

45 Los copolímeros de esta forma obtenidos, son de gran utilidad, para asegurar la compatibilidad de polioles inherentemente incompatibles, como componentes de reacción para la producción de poliuretanos.

50 La incompatibilidad del componente polioli (1), con el componente polioli (2), puede ocasionarse, inter alia, mediante sus diferentes pesos moleculares, sus diferentes construcciones y / o sus diferentes polaridades.

55 Así, de este modo, correspondientemente en concordancia, es bien conocido el hecho de que, los polioles de óxido de polialquileno, oligoméricos o poliméricos, son incompatibles con los polioles de cadena corta. Asimismo, son propensos a la separación, los polioles de óxido de polialquileno, oligoméricos o poliméricos, reactivos con isocianatos, cuando éstos están contruidos a partir de óxidos de polialquileno o incluyen diferentes proporciones del mismo tipo de óxidos de alquileno, como por ejemplo, óxidos de polietileno y óxidos de polipropileno, que tienen pesos moleculares comparables, o poliéteres formados a base de óxido de etileno y óxido de propileno, los cuales tienen, cada uno de ellos, aproximadamente el mismo número de unidades estructurales, pero diferentes proporciones de óxido de etileno y óxido de propileno.

60

65

Lo mismo, es válido para los polioles de poliéster o de poliéter-poliéster.

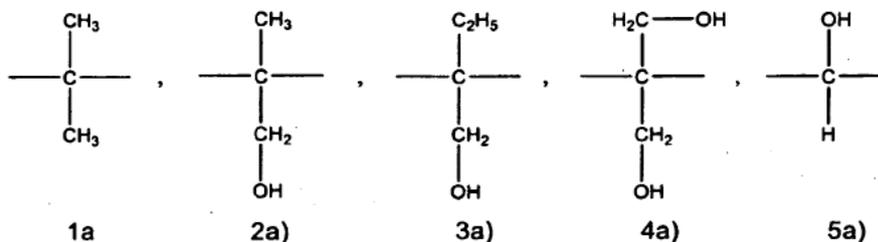
El aditivo compatibilizante (3) empleado, de la presente invención, soluciona dichos varios tipos de tendencia a la separación provocados, y asegura composiciones monofásicas para los componentes polioliol (1) y (2), hasta el momento de su conversión reactiva adicional, con el componente poliisocianato, durante un transcurso de tiempo de por lo menos una semana, a una temperatura de 40°C, a partir del momento de haberse mezclado con el aditivo compatibilizante (3).

El componente polioliol (1), contiene por lo menos un polioliol de la fórmula general



en donde, B\*, representa un radical libre, bivalente, seleccionado de entre el grupo consistente en

- (i) radicales libres alquilenos, que tienen de 2 a 8 átomos de carbono;
- (ii) radicales libres de la fórmula  $-\text{CH}_2\text{-B}'\text{-CH}_2-$ , en cada uno de las cuales, B', representa uno de los grupos 1a) – 5a)



- (iii) radicales libres de la fórmula estructural  $-(\text{B}''\text{-O})_n\text{-B}''-$ , en donde, B'', es un radical libre alquilenos, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y n, es un número entero de 1 a 20 y, de una forma preferible, de 1 a 10, y
- (iv) un radical derivado de un poliéter, ó poliéter-poliéster.

Una composición particularmente preferible, en concordancia con la presente invención, es una composición, en la cual, el componente polioliol (1), incluye un grupo  $\text{C}_2\text{H}_4$  ó  $\text{C}_4\text{H}_8$  ó  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  ó  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ , como grupo B\*, ó el grupo B', es un radical  $\text{CH}(\text{OH})$ .

De una forma preferible, se trata aquí, en este caso, de los denominados extensores de cadena, a saber, de polioles alifáticos de cadena corta y, de una forma preferible, de polioles alifáticos, que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, tales como el etilenglicol, el butanodiol, el hexanodiol, el octanodiol y el glicerol.

Una variante particularmente preferida para el componente polioliol (1), es un polioliol poliéter o un polioliol poliéster.

El segundo componente polioliol reactivo con isocianato, (2) es, de una forma preferible, un óxido de polialquilenos que tiene grupos hidroxilo y, de una forma más preferible, un óxido de polialquilenos derivado de óxidos de alquilenos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, de una forma preferible, derivado de óxido de etileno y / u óxido de propileno. Estos óxidos de polialquilenos, tienen 2, 3 ó más grupos terminales hidroxilo, y de 5 a 100 unidades de óxido de alquilenos, en dependencia de si se iniciaron mediante la utilización de un diol de bajo peso molecular, glicerina ó alcohol superior; en casos especiales, los óxidos de polialquilenos, pueden también iniciarse mediante la utilización de aminas, como por ejemplo, diaminas alifáticas. Cuando el componente polioliol de un peso molecular comparativamente alto, se encuentra construido no únicamente a partir de un particular óxido de alquilenos, el óxido de polialquilenos en cuestión, puede tener una construcción aleatoria o del tipo semejante a una construcción de bloque, y en esta construcción del tipo semejante a una construcción de bloque, pueden existir, de una forma alternada y simultánea, bloques aleatoriamente construidos y bloques construidos de únicamente un óxido de alquilenos particular.

Se da adicionalmente preferencia, al uso, como componente polioliol (2), de polioles poliéster y / o polioles poliéter / poliéster.

Una combinación particularmente preferida de componentes polioliol (1) y (2), inherentemente incompatibles, es un diol alifático de cadena corta, o glicerina, mezclados con un polioliol poliéter, polioliol poliéster ó polioliol poliéter / poliéster.

De una forma similar, se le da preferencia a una mezcla mutuamente incompatible de polioles poliéter con polioles

poliéster, o diferentes polioles poliéster, o diferentes polioles poliéster, o diferentes mezclas de poliéster poliéster.

El aditivo compatibilizante (3), el cual, de una forma preferible, se encuentra en forma líquida, como un líquido per se, o en forma disuelta, proporciona la mezcla de polioles, inherentemente incompatibles – mediante un mezclado simple y un co-mezclado individual – con una extensión en el período de la separación de fases, hasta el momento en que, los polioles, se hacen reaccionar, para formar poliuretanos.

El copolímero añadido en la mezcla de polioles obtenida, no se encuentra presente, en ésta, en forma de partículas sólidas.

Para producir las composiciones de la presente invención, el componente polioliol (1) y el componente polioliol (2), los cuales son inherentemente incompatibles entre sí, se homogeneizan en presencia de un aditivo compatibilizante (3), de una forma preferible, mediante vibración o mediante agitación. En esta etapa, en caso necesario, pueden ya utilizarse cualesquiera agentes auxiliares y / o agentes de adición de uso común en la producción de poliuretanos. De una forma alternativa, estos agentes, pueden también añadirse en un momento posterior, directamente, antes de la conversión en poliuretanos.

Los ejemplos de tales tipos de agentes auxiliares y agentes de adición (aditivos), son los catalizadores y los acelerantes (como por ejemplo, en forma de compuestos básicos, tales como las aminas terciarias, o en forma de compuestos organometálicos, tales como los organo-zincs), los agentes de expansión (agentes de expansión física, tales como, por ejemplo, los hidrocarburos o los hidrocarburos hidrogenados, y también agentes de expansión física, tales como, por ejemplo, el agua o los ácidos carboxílicos), los estabilizantes de la espumación, los anti-espumantes, los agentes desaireantes (de eliminación del aire), los agentes reductores de la viscosidad, los agentes tixotrópicos, los estabilizadores del calor, los retardantes de la llama, los agentes humectantes y dispersantes, los estabilizantes (tales como, por ejemplo, los estabilizantes UV y otros fotoprotectores, los estabilizantes de la hidrólisis), los inhibidores de oxidación, los colorantes, los pigmentos, las cargas orgánicas e inorgánicas, los aditivos de procesado, los promotores de adherencia, los agentes de liberación o de separación, los plastificantes, los agentes antiestáticos, y los disolventes.

En una forma preferida de presentación de las composiciones en concordancia con la presente invención, basada en un porcentaje del 100%, en peso, formada a partir de los componentes (1) – (3), las proporciones, son las siguientes

componente polioliol (1), del 1% al 99%, en peso,  
componente polioliol (2), del 1% al 99%, en peso, y  
aditivo compatibilizante (-), del 0,1 al 10%, en peso

a cuyo efecto, la suma de los componentes (1) – (3), debe ser siempre la correspondiente a un valor del 100%, en peso.

En una forma de presentación particularmente preferida de la composición en concordancia con la presente invención, en la cual, en base a un porcentaje del 100%, en peso, ésta se encuentra formada a partir de componente polioliol (1), componente polioliol (2) y aditivo compatibilizante (3), la proporción del aditivo compatibilizante (3), es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0,25%, en peso, hasta un 5%, en peso, y de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0,5%, en peso, hasta un 4%, en peso.

Las composiciones de la presente invención, pueden utilizarse como componente polioliol estable, para la producción de poliuretanos, mediante la reacción de éstos, con compuestos orgánicos de poliisocianatos, en presencia de catalizadores apropiados.

Los ejemplos de poliisocianatos orgánicos apropiados, son los compuestos orgánicos que tienen dos o más grupos isocianatos. Estos compuestos, son conocidos, para la producción de poliuretanos. Los poliisocianatos orgánicos apropiados, comprenden a los disocianatos de hidrocarburos, tales como los alquilendiisocianatos, los arilendiisocianatos, y también, los triisocianatos conocidos. Los poliisocianatos apropiados son, por ejemplo, el 1,2-diisocianatoetano, el 1,3-diisocianatopropano, el 1,2-diisocianatopropano, el 1,4-diisocianatobutano, el 1,5-diisocianatopentano, el 1,6-diisocianatohexano, el bis(3-isocianatopropil)éter, el bis(3-isocianatopropil)sulfuro, el 1,7-diisocianatoheptano, el 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 1,6-diisocianato-3-metoxihexano, el 1,8-diisocianato-octano, el 1,5-diisocianato-2,2,4-trimetilpentano, el 1,9-diisocianatononano, el 1,10-diisocianatopropil-éter de 1,4-butilenglicol, el 1,11-diisocianatoundecano, el 1,12-diisocianatododecano, el bis(isocianatohexil)sulfuro, el 1,4-diisocianatobenceno, el 2,4-diisocianatotolueno, el 2,6-diisocianatotolueno, el 2,4-diisocianato-1-chlorobenceno, el 2,4-diisocianato-1-nitrobenceno y el 2,5-diisocianato-1-nitrobenceno, y también, mezclas de entre éstos. Otros compuestos apropiados adicionales, comprenden a los 4,4-difenilmetan-diisocianato, 1,5-naftilen-diisocianato, isofofon-diisocianato y 1,4-xililen-diisocianato. Los compuestos apropiados, incluyen, también, a los isocianatos de MDI, modificados, líquidos, de la patente estadounidense US 3 384 653 y varios quasi-prepolímeros de las patentes estadounidenses US 3 394 164, US 3 644 457, US 3 457 200 y US 3 883 571.

Los poliisocianatos particularmente preferidos, son el toluilen-diisocianato, el difenilmetil-diisocianato (en forma de "monómero de MDI" o en forma de "polímero de MDI"), isoforon- diisocianato, hexametilen-diisocianato, y también, oligómeros de éstos.

5 Los catalizadores y / o agentes de espumación preferidos, pueden discernirse del documento alemán de lectura abierta DOS DOS 2730374.

10 La producción de poliuretanos, mediante la reacción de las composiciones de la presente invención, como componentes polioliol estabilizados contra la separación de fases, con poliisocianatos, puede utilizarse para producir espumas de poliuretano, así como para producir materiales de poliuretanos no espumados (aplicaciones CASE); la producción de poliuretanos, se conoce bien, en la literatura especializada, y ésta se encuentra descrita, por ejemplo, en R. Leppkes, "Die Bibliothek der Technik, Bd. 91: Polyurethane" – La biblioteca de la técnica, Bd 91: poliuretanos -, Verlag moderne Industrie, Landsberg/Lech 1993, y también, en R. Herrington, K. Hock, "Flexible Polyurethane Foams", - Espumas flexibles de poliuretano -, Dow Chemical Comp., Midland (USA) 1997, y también, en S. Lee, "The Huntsman Polyurethanes Book" – El libro de poliuretanos Huntsman - ; Huntsman Int. LLC, 2002, y también, en U. Meier-Westhues, "Polyurethane – Lacke, Kleb- und Dichtstoffe", - Poliuretanos, lacas adhesivos y permeabilizantes -, Vincentz Network, 2007, y también, en G. Oertel, "Kunststoffhandbuch, Bd. 7: Polyurethane", - Manual de poliuretanos, Bd. 7: Poliuratos -, Hanser Fachbuch, 2004, y también, en K. Uhlig, "Polyurethan-Taschenbuch", - Libro de bolsillo de los poliuretanos -, Hanser Fachbuchverlag, 2005.

25 Correspondientemente en concordancia, proporciona, también, el uso de las composiciones de la presente invención, como componente polioliol estabilizado contra la separación de fases, para la producción de poliuretanos, y también, un procedimiento para la producción de poliuretanos, en donde, en cada caso, las composiciones de la presente invención, las cuales comprenden las mezcla de polioliol estabilizadas contra la separación de fases, se hacen reaccionar con poliisocianatos orgánicos, en presencia de catalizadores.

30 La presente invención, proporciona, también, masas de poliuretano, cuerpos de poliuretano y / o espumas de poliuretano, obtenido mediante la utilización de una composición de la presente invención, que comprende una mezcla de polioles estabilizada contra la separación de fases, mediante la reacción con poliisocianatos orgánicos, en presencia de catalizadores.

#### EJEMPLOS

Designación	Aclaración
Poliéter A	Óxido de polietileno iniciado con alcohol C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> , con 8 unidades repetitivas, de media, de óxido de etileno
Poliéter B	Óxido de polietileno iniciado con alcohol C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> , con 11 unidades repetitivas, de media, de óxido de etileno
Esterol C	Metacrilato de hidroxipropilo
Esterol D	Poliéster iniciado con acrilato de hidroxietilo, de ε-caprolactona (datos de GPC: M <sub>n</sub> = 590, M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> = 1,35)
Polioliol X	Diprane C58/45, un sistema de polioles, comercialmente disponible en el mercado, de procedencia de la firma Dow-Hyperplast (Gran Bretaña), para su uso en sistemas de poliuretano a base de poliéster, mediante colada, o mediante proyección pulverizada (spray)

35 Los pesos moleculares, se determinan mediante la utilización de cromatografía de permeación en gel (GPC).

El calibrado, se realiza mediante patrones estándar de poliestireno, que tienen un peso molecular de M<sub>p</sub> 1.000.000 hasta 162.

40 Como eluyente, para el análisis, se utiliza tetrahidrofurano.

Se observan los siguientes parámetros, mediante mediciones por duplicado.

45 Desgaseado:                    desgaseante en línea  
 Caudal de flujo:                1 ml / minuto  
 Tiempo del análisis:          45 minutos  
 Detectores:                        refractómetro y detector UV  
 Volumen de inyección:        100 µl – 200 µl

50 Los cálculos de los valores de las masas molares medias, M<sub>w</sub>; M<sub>n</sub> y M<sub>p</sub>, y también de la polidispersión, se realizan mediante computación con soporte de "software" informático. Los puntos de línea de base, o de referencia, y los límites de la evaluación, se fijan con los patrones estándar de especificación alemanes, correspondientes a la norma

DIN 55672, Parte 1.

### I. Producción de aditivos compatibilizantes

#### 5 Producción del polímero 1

En un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, se cargan, inicialmente, 69,70 g de acetato de 1-metoxi-2-propilo, y se mezclan con 7,70 g de metacrilato de butilo, a una temperatura de 20°C, bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se procede a añadir 3,75 g de 1-trimetilsiloxi-1-metoxi-2-metilpropano y 0,375 g de m-clorobenzoato de tetrabutilamonio, mediante inyección, por mediación de una jeringa. En un transcurso de tiempo de 30 minutos, se procede a dosificar, en la mezcla, 60,00 g de metacrilato de butilo. La mezcla de reacción, asciende, entonces, a una temperatura de 40°C, y se mantiene a este nivel de temperatura, mediante refrigeración. A continuación de la adición del metacrilato de butilo, se procede a dosificar, en la mezcla, 32,80 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, en un transcurso de tiempo de 20 minutos, al mismo tiempo que se procede, de nuevo, a refrigerar, con objeto de asegurar el hecho de que, el nivel de temperatura, no ascienda de un valor por encima de los 40°C. Después de un régimen de agitación de un transcurso de tiempo de 30 minutos, se procede a añadir 30 ml de etanol. Los monómeros, se convirtieron totalmente (el contenido de monómero residual, se determinó mediante HPCL), producto:  $M_n = 9100$  g/mol, según valoración mediante GPC.

#### 20 Producción del copolímero 2

En un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, se cargan, inicialmente, 69,70 g de acetato de 1-metoxi-2-propilo, y se mezclan con 3,81 g de ácido 2-[N-*tert.*-butil-N-[1-dietilfosfona-(2,2-dimetilpropil)]nitroxil]-2-metilpropanoico, y también se cargan en dicho matraz de tres bocas de fondo redondeado, 46,00 g de acrilato de butilo, y se procede a calentar, a una temperatura de 120°C, bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se procede a añadir 21,00 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, a una tasa de 2 ml/minuto. A esto le sigue un régimen de agitación, durante un transcurso de tiempo adicional de 6 horas, a una temperatura de 120°C; el grado de conversión, después de ello, es de un porcentaje superior al 98% (el contenido de monómero residual, se determinó mediante HPCL), producto:  $M_n = 3000$  g/mol, según valoración mediante GPC.

#### Producción del ácido 1

En un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, se cargan 266,60 g de poliéter A y 46,50 g de anhídrido maléico, conjuntamente con 0,18 g de carbonato potásico, y se procede a calentar, a una temperatura de 80°C, y a agitar, durante un transcurso de tiempo de 4 h horas, bajo atmósfera de nitrógeno. En el proceso, el color, cambia, desde un color incoloro, a un color marrón. Se obtiene un semiéster del ácido maléico.

#### 40 Producción del ácido 2

En un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, se cargan 1414,06 g de poliéter B y 200,23 g de anhídrido maléico, conjuntamente con 84,98 g de acetato de 1-metoxi-2-propilo y 0,73 g de carbonato potásico, y se procede a calentar, a una temperatura de 80°C, y a agitar, durante un transcurso de tiempo de 4 h horas, bajo atmósfera de nitrógeno. En el proceso, el color, cambia, desde un color incoloro, a un color marrón. Se obtiene un semiéster del ácido maléico.

#### Producción del ácido 3

50 En un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, se cargan 100,00 g de poliéter A, 34,12 g de anhídrido trimelítico, y 0,134 g de ácido p-toluenosulfónico, y se procede a agitar, a una temperatura de 170°C, durante un transcurso de tiempo de 5 h horas, bajo atmósfera de nitrógeno.

#### Producción de una sal del copolímero 1 (= polímero 3)

55 En un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, se cargan 50,32 g de la solución obtenida en la producción del copolímero 1 (que contiene 30,19 g de copolímero y 20,13 g de acetato de 1-metoxi-2-propilo), y también, 49,68 g de la solución obtenida en la producción del ácido 2 (que contiene 47,20 g de ácido del polímero, y 2,48 g de acetato de 1-metoxi-2-propilo) y se procede a agitar, a una temperatura de 120°C, durante un transcurso de tiempo de 3 horas, bajo atmósfera de nitrógeno.

#### Producción de una sal del copolímero 2 (= polímero 4)

65 En un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, se cargan 50,32 g de la solución obtenida en la producción del copolímero 2 (que contiene 30,19 g de copolímero y

20,13 g de acetato de 1-metoxi-2-propilo), y también, 49,68 g de la solución obtenida en la producción del ácido 2 (que contiene 47,20 g de ácido del polímero, y 2,48 g de acetato de 1-metoxi-2-propilo) y se procede a agitar, a una temperatura de 120°C, durante un transcurso de tiempo de 3 horas, bajo atmósfera de nitrógeno.

5 Producción de una sal del copolímero 1 (= polímero 5)

10 En un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, se cargan 20,00 g de la solución obtenida en la producción del copolímero 1 (que contiene 12,0 g de copolímero en 8,0 g de acetato de 1-metoxi-2-propilo), y también, 16,0 g de ácido 1, y se procede a agitar, a una temperatura de 120°C, durante un transcurso de tiempo de 3 horas, bajo atmósfera de nitrógeno.

Producción de una sal del copolímero 2 (= polímero 6)

15 En un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, se cargan 20,00 g de la solución obtenida en la producción del copolímero 2 (que contiene 12,0 g de copolímero en 8,0 g de acetato de 1-metoxi-2-propilo), y también, 16,0 g de ácido 1, y se procede a agitar, a una temperatura de 120°C, durante un transcurso de tiempo de 3 horas, bajo atmósfera de nitrógeno.

20 Producción de una sal del copolímero 1 (= polímero 7)

20 En un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, se cargan 20,00 g de la solución obtenida en la producción del copolímero 2 (que contiene 12,0 g de copolímero en 8,0 g de acetato de 1-metoxi-2-propilo), y también, 16,0 g de ácido 3, y se procede a agitar, a una temperatura de 120°C, durante un transcurso de tiempo de 3 horas, bajo atmósfera de nitrógeno.

25 Producción de una sal del polímero 8 (según la patente estadounidense US 5.344.584, ejemplo comparativo)

30 En un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, se cargan, inicialmente, 612,90 g de ε-caprolactona, y se agitan, a una temperatura de 80°C, durante un transcurso de tiempo de 1 hora, bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añaden 100,0p g de 2-butil-1-octanol, y 0,14 g de una solución al 10% de dilaurato de dibutilestaño, en xileno, antes de proceder a agitar, a una temperatura de 160°C, durante un transcurso de tiempo de 5 horas. La mezcla, se deja enfriar, a una temperatura de 20°C, y se forma una sustancia cerosa.

35 Se retiran 100 g del producto de reacción obtenido, y se procede a calentar a una temperatura de 80°C, en un matraz de tres bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo y conducto de entrada de gases, bajo atmósfera de nitrógeno. En un transcurso de tiempo de 30 minutos, se añaden 8,50 g de ácido polifosfórico. Se continúa con el régimen de agitación, a una temperatura de 80°C, durante un transcurso de tiempo adicional de 4 horas. Al proceder a enfriar, a una temperatura de 20°C, se obtiene una sustancia cerosa.

40 II Ejemplos de aplicación técnica

Procedimiento general para los tests de ensayo de separación

45 Se procede a mezclar 64,0 g de poliol X y 16,0 g de 1,4-butanodiol, en un vaso de precipitación. Se añade la cantidad de aditivo compatibilizante reportado en la tabla 1. A continuación, se procede a homogeneizar la mezcla, con un aparato de disolución (disco dentado de 40 mm de diámetro, a una velocidad angular de 930 revoluciones por minuto), durante un transcurso de tiempo de 120 segundos y, subsiguientemente, ésta se transfiere a recipiente de vidrio, sellable, de 100 ml de capacidad (diámetro: 3,5 cm, altura: 14 cm).

50 El almacenaje, tiene lugar a una temperatura de 40°C, en un recipiente sellado. Después de determinados intervalos de tiempo, se procede a examinar visualmente la mezcla, en cuanto a lo concerniente al desarrollo de la separación establecida. Se forma para una segunda fase, en la superficie de la mezcla líquida.

Tabla 1

No. de aditivo	Cantidad de aditivo <sup>a</sup>	Después de 36 horas	Después de 3 días	Después de 7 días	Después de 14 días	Después de 21 días
Control	0	o	-	-	-	-
Polímero 3	2.42 g	++	++	++	++	++
Polímero 4	2.42 g	++	++	++	++	++
Polímero 5	2.42 g	++	++	++	++	+
Polímero 6	2.42 g	++	++	++	++	++
Esterol C <sup>b</sup>	2.42 g	+	+	o	o	o
Esterol D <sup>b</sup>	2.42 g	o	-	-	-	-
Polímero 8 <sup>c</sup>	2.42 g	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*

5     <sup>a</sup>) la cantidad utilizada, se basa en las cantidades de poliol X y de 1,4-butanodiol, indicadas en el procedimiento general; los 2,42 g de substancia aditiva, desde polímero 3, hasta el polímero 6, corresponde, cada una de ella, a 3,12 g de los copolímeros obtenidos en los ejemplos de la invención, como soluciones en acetato de 1-metoxi-2-propilo.

10    <sup>b</sup>) según el documento de patente estadounidense US 4.673.696

<sup>c</sup>) según el documento de patente estadounidense US 5.344.584

      \*) no pudo determinarse, debido al hecho de que, la adición de polímero 8, condujo al espesamiento (densificación) del sistema.

Aclaración

15    ++ no hay separación

      + separación inicial mínima

      o remarcable separación inicial

      - separación completa

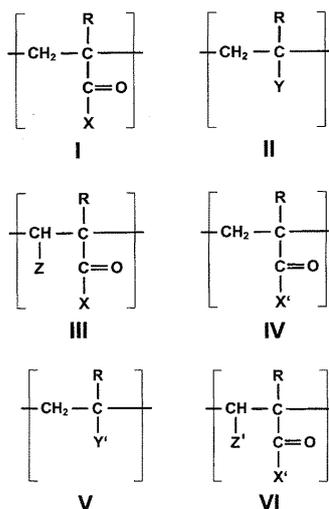
20

REIVINDICACIONES

1.- Una composición líquida, la cual tiene un carácter de mofase, estable al almacenaje, y la cual comprende

- 5 (4) un componte polioli, reactivo con isocianato,
- (5) por lo menos un componente polioli reactivo con isocianato, adicional, siendo, este componente polioli, inherentemente incompatible con el componente polioli (1), y
- (6) como aditivo compatibilizante, por lo menos un copolímero que efectúa el carácter de monofase entre los componentes polioli (1) y (2),

10 en donde, el copolímero, puede comprender las siguientes unidades I a VI, y está construido mediante por lo menos una de las unidades estructurales I a II, y de por lo menos una de las unidades estructurales IV a VI.



15 en donde,

R, representa hidrógeno o un radical alquilo,

20 X, representa un grupo -OR<sub>1</sub>, o un grupo  $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ -\text{N}-\text{R}_1 \end{matrix}$

R<sub>1</sub>, representa hidrógeno, un radical alquilo, un radical alqueno, un radical alqueno que tiene un grupo funcional, un radical cicloalquilo, un radical aromático, en donde, cada uno de estos radicales, puede también encontrarse sustituido, un radical poliéter ó un radical poliéster, o un radical poliéter / poliéster,;

25 Y, representa un radical aromático, no básico, opcionalmente sustituido, con 4 – 12 átomos de carbono, el cual, opcionalmente, tiene por lo menos un heteroátomo, como miembro de anillo, un

30 radical lactama de 4 – 8 átomos de carbono, un

radical poliéter ó poliéster, unido mediante un puente de -O- ó de  $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{C}- \end{matrix}$ , o un

grupo  $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R}_7 \end{matrix}$ , en donde,

35 R<sub>7</sub>, representa un radical alquilo, opcionalmente sustituido, o un radical cicloalquilo, opcionalmente sustituido;

Z, representa un grupo -COOR<sub>1</sub>, en donde, R<sub>1</sub>, es tal y como se ha definido anteriormente, arriba, ó

Z, se combina con el grupo  $\begin{matrix} \text{C}-\text{X} \\ || \\ \text{O} \end{matrix}$ , en donde, X, es un grupo -OR<sub>1</sub>, y R<sub>1</sub> representa hidrógeno, para formar un

40 grupo anhídrido, cíclico, o en donde, X, es un grupo  $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ -\text{N}-\text{R}_1 \end{matrix}$ , para formar un grupo imida, cíclico, cuyo nitrógeno, se

encuentra sustituido con un radical R<sub>1</sub>, tal y como éste se ha definido anteriormente, arriba,

X', representa un grupo  $-O-R_2-N \begin{matrix} \diagup R_3 \\ \diagdown R_4 \end{matrix}$ , ó un correspondiente grupo  $-O-R_2-N \begin{matrix} \oplus R_3 \\ \diagdown R_4 \\ R_5 \end{matrix} * S^\ominus$ , cuaternizado, representa un

grupo  $\begin{matrix} R_6 \\ | \\ -N-R_2-N \begin{matrix} \diagup R_3 \\ \diagdown R_4 \end{matrix} \end{matrix}$ , ó un correspondiente grupo  $\begin{matrix} R_6 \\ | \\ -N-R_2-N \begin{matrix} \oplus R_3 \\ \diagdown R_4 \\ R_5 \end{matrix} * S^\ominus \end{matrix}$ , cuaternizado,

5 en donde, R<sub>2</sub>, representa un radical alifático, de una forma preferible, un radical alquileo, o un radical aromático, de una forma preferible, un radical arileno,

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, son iguales o diferentes, y cada una de ellas, representa un radical alquilo, un radical arilo, o un radical arilalquileo, y los radicales R<sub>3</sub>-R<sub>5</sub>, los cuales pueden encontrarse opcionalmente sustituidos con un grupo funcional, de una forma preferible, un grupo hidroxilo, y

10

R<sub>6</sub>, igual o diferente, tiene los significados de unos de los radicales R<sub>3</sub>-R<sub>5</sub> ó representa hidrógeno,

S<sup>⊖</sup>, representa el radical aniónico, restante, de uno de los compuestos alquilantes (4'), proporcionados posteriormente, abajo, de una forma preferible, un anión haluro, y de una forma más preferible, cloruro, bromuro o yoduro, o representa un anión sulfato, o un anión carboxilato,

15

ó

X', representa un correspondiente grupo  $-O-R_2-N \begin{matrix} \oplus R_3 \\ \diagdown R_4 \\ R_5 \end{matrix} * A^\ominus$ , salicilado (salado), ó un correspondiente grupo

$\begin{matrix} R_6 \\ | \\ -N-R_2-N \begin{matrix} \oplus R_3 \\ \diagdown R_4 \\ R_5 \end{matrix} * A^\ominus \end{matrix}$ , salificado, en donde,

20

R<sub>2</sub>, es tal y como se ha definido anteriormente, arriba,

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, y R<sub>6</sub>, son cada una de ellas, tal y como éstas se han definido anteriormente, arriba, pero, por lo menos una de las R<sub>3</sub>- R<sub>5</sub>, representa hidrógeno, y

25

A<sup>⊖</sup>, representa el radical aniónico restante de uno de los compuestos salificantes (salantes) (4), nombrados posteriormente, abajo,

ó

30

X', como un grupo  $\begin{matrix} H \\ | \\ -N-R_2-N \begin{matrix} \diagup R_3 \\ \diagdown R_4 \end{matrix} \end{matrix}$ , se combina con Z', como un grupo -COOR<sub>1</sub>, para formar un grupo imida, cíclico, cuyo nitrógeno, se encuentra sustituido con el grupo

$\begin{matrix} R_3 \\ | \\ -R_2-N \begin{matrix} \diagup R_3 \\ \diagdown R_4 \end{matrix} \end{matrix}$ , ó con un correspondiente grupo  $\begin{matrix} \oplus R_3 \\ | \\ -R_2-N \begin{matrix} \diagdown R_4 \\ R_5 \end{matrix} * S^\ominus \end{matrix}$ , cuaternizado, o con un correspondiente grupo

35

$\begin{matrix} \oplus R_3 \\ | \\ -R_2-N \begin{matrix} \diagdown R_4 \\ R_5 \end{matrix} * A^\ominus \end{matrix}$ , salificado (salado),

en donde, los radicales R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, A<sup>⊖</sup> y S<sup>⊖</sup>, son tal y como éstos se han definido anteriormente, arriba,

40

Y', representa un radical libre, básico, heterocíclico, que contiene N, de una forma preferible, un radical libre, aromático, básico, que contiene por lo menos un átomo de nitrógeno y, opcionalmente, otros heteroátomos adicionales, como miembros del anillo, o representa un radical libre, cicloalifático, saturado o insaturado, que contiene por lo menos un átomo de nitrógeno, y opcionalmente, otros heteroátomos adicionales, como miembros del anillo,

45

Z', la cual es idéntica o diferente de X', representa un grupo que tiene el significado de X', o representa un grupo -COOR<sub>1</sub>, en donde, R<sub>1</sub>, es tal y como ésta se ha definido anteriormente, arriba,

en donde, las unidades estructurales IV a VI, se encuentran opcionalmente presentes, o por lo menos parcialmente presentes, como salificadas (saladas) con por lo menos un compuesto orgánico, preferiblemente, oligomérico (4) que tiene por lo menos un grupo ácido y / o, opcionalmente, por lo menos parcialmente presente, como cuaternizado, con un compuesto alquilante, orgánico (4').

5 2.- Una composición, según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que, el componente poliol (1), es por lo menos un poliol de cadena corta, de una forma preferible, un poliol alifático de 2 – 8 átomos de carbono, y por lo menos dos grupos hidroxilo, de una forma preferible, etilenglicol, butanodiol, hexanodiol ó glicerol, o un óxido de polialquileno, que tiene por dos grupos terminales hidroxilo, y el componente poliol (2), es por lo menos un poliol poliéter y / o un poliol poliéster.

10 3.- Una composición, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por el hecho de que, en las unidades estructurales I a VI,

15 R, representa hidrógeno, o un radical metilo ó etilo,

X, representa un grupo –NH-R<sub>1</sub>, ó un grupo –OR<sub>1</sub>, en donde, R<sub>1</sub>, representa hidrógeno, un radical alquilo, de 1 a 6 átomos de carbono, un radical alquileno, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y un grupo OH, de una forma preferible, un grupo terminal, o representa un radical de óxido de polialquileno,

20 Y, representa un radical fenilo, naftilo o pirrolidona, opcionalmente sustituido, un radical caprolactama ε, un radical de óxido de polialquileno, unido, vía un anillo de –O–, ó representa un radical acetato,

Z, representa un grupo-COOR<sub>1</sub>, en donde, R<sub>1</sub>, es tal y como se ha definido anteriormente arriba, ó

25 Z, se combina con el grupo  $\begin{matrix} \text{C} - \text{X} \\ || \\ \text{O} \end{matrix}$ , en donde, X, es un grupo –OR<sub>1</sub>, y R<sub>1</sub> representa hidrógeno, para formar un grupo anhídrido, cíclico, o en donde, X, es un grupo  $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{N} - \text{R}_1 \end{matrix}$ , para formar un grupo imida, cíclico, cuyo nitrógeno, se encuentra sustituido con un radical R<sub>1</sub>, tal y como éste se ha definido anteriormente, arriba,

30 X', representa un grupo  $\begin{matrix} \text{R}_3 \\ | \\ \text{O} - \text{R}_2 - \text{N} \\ | \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ , ó un correspondiente grupo  $\begin{matrix} \oplus \\ | \\ \text{O} - \text{R}_2 - \text{N} \\ | \\ \text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_4 \\ | \\ \text{R}_5 \end{matrix} * \text{S}^\ominus$ , cuaternizado, representa un

grupo  $\begin{matrix} \text{R}_6 \\ | \\ \text{N} - \text{R}_2 - \text{N} \\ | \\ \text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ , ó un correspondiente grupo  $\begin{matrix} \oplus \\ | \\ \text{N} - \text{R}_2 - \text{N} \\ | \\ \text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_4 \\ | \\ \text{R}_5 \end{matrix} * \text{S}^\ominus$ , cuaternizado,

en donde, R<sub>2</sub>, representa un radical alquileno, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

35 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, o R<sub>6</sub>, son iguales o diferentes, y cada una de ellas, representa un radical alquilo, de 1 – 3 átomos de carbono, o un radical bencilo, en donde, los radicales R<sub>3</sub>-R<sub>5</sub>, pueden encontrarse opcionalmente sustituidos con un grupo OH,

40  $\text{S}^\ominus$ , representa el radical aniónico, restante, de uno de los compuestos alquilantes (4'), proporcionados posteriormente, abajo, de una forma preferible, un anión haluro, y de una forma más preferible, cloruro, bromuro o yoduro, o representa un anión sulfato, o un anión carboxilato,

X', representa un correspondiente grupo  $\begin{matrix} \oplus \\ | \\ \text{O} - \text{R}_2 - \text{N} \\ | \\ \text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_4 \\ | \\ \text{R}_5 \end{matrix} * \text{A}^\ominus$ , salificado (salado) ó un correspondiente grupo

$\begin{matrix} \oplus \\ | \\ \text{N} - \text{R}_2 - \text{N} \\ | \\ \text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_4 \\ | \\ \text{R}_5 \end{matrix} * \text{A}^\ominus$ , salificado (salado), en donde,

45 R<sub>2</sub>, es tal y como se ha definido anteriormente, arriba,

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, y R<sub>6</sub>, son cada una de ellas, tal y como éstas se han definido anteriormente, arriba, pero, por lo menos una de las R<sub>3</sub>- R<sub>5</sub>, representa hidrógeno, y

50  $\text{A}^\ominus$ , representa el radical aniónico restante de uno de los compuestos salificantes (salantes) (4), nombrados posteriormente, abajo,

6

X', como un grupo  $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{N}-\text{R}_2-\text{N} \\ | \\ \text{R}_4 \end{matrix} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ / \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ , se combina con Z', como un grupo  $-\text{COOR}_1$ , para formar un grupo imida, cíclico,

cuyo nitrógeno, se encuentra sustituido con el grupo  $-\text{R}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ / \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ , ó con un correspondientes grupo, cuaternizado o salificado (salado),

5

Y', representa un radical heterocíclico básico, alifático o aromático, que tiene 5 – 10 átomos miembros de anillo, y por lo menos un átomo de nitrógeno, como miembro de anillo y, de una forma preferible, representa un radical imidazol, pirrol, pirazol, pirimidina, purina, quinolina ó pirimidina;

10 Z', la cual es idéntica o diferente de X', representa un grupo que tiene el significado proporcionado anteriormente, arriba, de X', ó representa un grupo  $-\text{COOR}_1$ , en donde, R<sub>1</sub>, es tal y como se ha definido anteriormente, arriba,

en donde, las unidades estructurales IV a VI, se encuentran opcionalmente presentes, como, de una forma preferible, en un porcentaje de hasta un 75%, salificadas (saladas) con por lo menos un compuesto orgánico, oligomérico, (4), que tiene por lo monees un grupo ácido, y / o que se encuentra opcionalmente presente como cuaternizado, con por lo menos un compuesto alquilante (4').

15

4.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por el hecho de que, la proporción de las unidades estructurales IV-VI, en estado no salificado (no salado) o no cuaternizado, es la correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 5%, en peso, hasta un 95%, en peso, de una forma preferible, desde un 15%, en peso, hasta un 60%, en peso, y de una forma todavía más preferible, desde un 20%, en peso, hasta un 45%, en peso, en base al peso total del copolímero.

20

25 5.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por el hecho de que, el copolímero, tiene un peso molecular medio, numérico, comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1000 g/mol hasta 250000 g/mol, de forma, más preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van desde 2000 hasta 25000 g/mol, y de una forma todavía más preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van desde 2500 hasta 10000 g/mol.

30

6.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por el hecho de que, el copolímero, tiene una construcción aleatoria, semejante a un gradiente, o semejante a una construcción de bloque, de unidades estructurales copolimerizadas, el cual, opcionalmente, contiene estructuras de peine.

35 7.- Una composición, según la reivindicación 6, caracterizada por el hecho de que, el copolímero, es un copolímero dibloque, o un copolímero tribloque, en el cual, la cantidad de las unidades estructurales IV-VI, en dos unidades estructurales, difieren en un porcentaje de por lo menos un 5% en peso,

40 8.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por el hecho de que, el copolímero, se produce mediante una polimerización controlada por radicales libres, de una forma preferible, mediante polimerización por radicales mediante transferencia de átomos, polimerización de transferencia de cadena mediante adición –fragmentación reversible, mediante polimerización por radicales libres, controlada, en presencia de compuestos de nitroxilo, como reguladores de polimerización, mediante polimerización por radicales libres, controlada, con tetrafeniletano, mediante polimerización por radicales libres, controlada, con 1,1-difeniletano, mediante polimerización por radicales libres, controlada, con iniferteres (agentes de iniciación de transferencia y de terminación), mediante polimerización por radicales libres, controlada, en presencia de tiocetonas, o mediante polimerización por radicales libres, controlada, en presencia de compuestos orgánicos de cobalto, o una polimerización iónica.

45

50 9.- Una composición, según la reivindicación 8, caracterizada por el hecho de que, el copolímero, se produce mediante polimerización por transferencia de grupos.

55 10.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por el hecho de que, las unidades estructurales I – III del copolímero, se obtienen mediante la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, seleccionados de entre el grupo que comprende a los ésteres del ácido (met)acrílico, los cuales pueden tener, opcionalmente, grupos funcionales tales como los consistentes en grupos OH, halógeno, lactona y / o epoxi, o derivados de poliésteres, (met)acrilamidas, estireno opcionalmente sustituido, ácido maléico, sus anhídridos, semiésteres y diésteres, maleimidias, heterociclos no básicos con contenido en estireno que tienen por lo menos un átomo de nitrógeno, como miembro de anillo, y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, y las unidades IV-VI del copolímero, se obtienen mediante polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados, seleccionados de entre el grupo que comprende a los monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos amino, y heterociclos básicos, preferiblemente aromáticos, con contenido en vinilo, que tienen por lo menos un átomo de nitrógeno

60

- 5 protonable, como miembro de anillo, de una forma preferible, (met)acrilatos y (met)acrilamidas que tienen por lo menos un grupo amino, de una forma preferible, (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, que tienen por lo menos un grupo amino, de una forma preferible, (met)acrilamidas de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) que tienen por lo menos un grupo amino, y 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina, y vinilimidazol, y monómeros etilénicamente insaturados con contenido en oxirano, los cuales se hacen reaccionar con aminas reactivas apropiadas.
- 11.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por el hecho de que, el copolímero, se encuentra en forma líquida.
- 10 12.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por el hecho de que, el copolímero, se encuentra por lo menos parcialmente salificado con por lo menos un compuesto orgánico, de una forma preferible, por lo menos oligomérico, que tiene grupos de ácido carboxílico, de ácido sulfónico, de fosfónico y / o de ácido fosfórico.
- 15 13.- Una composición, según la reivindicación 12, caracterizada por el hecho de que, el compuesto orgánico que contiene un grupo ácido, es un óxido de polialquileno, de una forma preferible, formado a partir de óxido de etileno y / u óxido de propileno, que tiene, de una forma preferible, 3 – 15 unidades repetitivas, que tiene, por lo menos, un grupo de ácido carboxílico, de ácido sulfónico, de ácido fosfónico o de ácido fosfórico, en donde, el óxido de polialquileno, puede encontrarse adicionalmente unido a por lo menos un ácido graso, vía un grupo éster y /
- 20 adicionalmente, a por lo menos un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, vía un grupo éter.
- 14.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por el hecho de que, el copolímero, se cuaternaliza mediante la reacción con por lo menos un compuesto orgánico, seleccionado de entre el grupo que comprende haluros de alquilo opcionalmente sustituidos, sulfatos de dialquilo y / o compuestos epoxi,
- 25 combinados con ácidos.
- 15.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por el hecho de que, el aditivo compatibilizante, consiste en una combinación de un copolímero por lo menos parcialmente salificado, y de un copolímero por lo menos parcialmente cuaternizado.
- 30 16.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada por el hecho de que, por lo menos un porcentaje del 5%, en peso, del copolímero, consiste en unidades estructurales que contienen amino, salificadas y / o cuaternizadas.
- 35 17.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada por el hecho de que, la composición, comprende adicionalmente auxiliares y agentes de adición (aditivos), los cuales se seleccionan, de una forma preferible, de entre el grupo consistente en catalizadores, acelerantes, reticulantes de cadena, agentes espumantes, estabilizantes de espumación, anti-espumantes, agentes desaireantes (de eliminación del aire), agentes reductores de la viscosidad, agentes tixotrópicos, estabilizadores del calor, retardantes de la llama,
- 40 opcionalmente, conjuntamente con inhibidores de oxidación, colorantes, pigmentos, cargas orgánicas e inorgánicas, aditivos de procesado, promotores de adherencia, agentes de liberación o de separación, plastificantes, agentes antiestáticos, y disolventes.
- 45 18.- Una composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada por el hecho de que, en base a un porcentaje del 100%, en peso, formado por el componente polioliol (1), el componente polioliol (2) y el copolímero (3), la proporción del componente polioliol (1) es del 1% al 99%, en peso, la proporción del componente (2), es del 1% al 99%, en peso, y la proporción del copolímero (3), es del 1 al 10%, en peso, de una forma preferible, del 0,25% al 5%, a cuyo efecto, la cantidad de componentes (1) – (3), debe siempre sumar un total del 100%, en peso.
- 50 19.- El uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, para la producción de poliuretanos, de una forma preferible, para la producción de una masa de poliuretano, espumada o no espumada.
- 20.- El uso, según la reivindicación 19, caracterizado por el hecho de que, la composición, se hace reaccionar con
- 55 por lo menos un componente poliisocianato, orgánico.
- 21.- Un procedimiento para la producción de una masa espumada o no espumada de poliuretano, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 – 18, con por lo menos un compuesto poliisocianato orgánico, en presencia de un catalizador.
- 60 22.- Un artículo de poliuretano, espumado o no espumado, obtenible mediante la reacción de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, con por lo menos un componente poliisocianato orgánico.