(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 557 736**

(51) Int. CI.:

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2012 E 12750602 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2751159**

(54) Título: **Dispersión de una fase líquida y una fase sólida**

(30) Prioridad:

02.09.2011 EP 11179809

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.01.2016

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

PETROVIC, DEJAN;
ELING, BEREND y
TOMOVIC, ZELJKO

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

DESCRIPCIÓN

Dispersión de una fase líquida y una fase sólida

La presente invención se refiere a dispersiones de una fase líquida y una fase sólida.

Los polioles llenos de polímero, también denominados como "polioles injertos" o "polioles de polímero", son empleados como materia prima en la industria de los poliuretanos (PU), para aumentar la dureza y resistencia a la presión de espumas. También, mediante el uso de tales polioles llenos se promueve el proceso de apertura de las celdas en la producción de espumas de celda abierta. Aunque tales polioles llenos son usados predominantemente en el ámbito de plástico celular plastificado, existen también posibilidades de uso en el ámbito de las espumas microcelulares, por ejemplo suelas de zapatos. Los polioles llenos de polímero son por regla general polieteroles que están llenos, por ejemplo con un copolímero de estireno y acrilonitrilo, pero también hay poliesterpolioles llenos de polímero. En el proceso de producción de estos productos se forma por regla general un polímero de estireno y acrilonitrilo en el polieterol, en presencia de un macromonómero (polímero de estireno-acrilonitrilo, SAN). Por regla general, el contenido de material de relleno orgánico en el poliol es de 30-50 % en peso.

Por ejemplo, en M. Ionescu, Chemistry and technology of poliols for polyurethanes, Rapra Technology, 2005, cap. 6 puede tomarse un resumen del estado de la técnica en el ámbito de los polioles injertos.

En el marco de la presente divulgación, el concepto "poliol" se refiere a un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitininoff activos, por ejemplo con por lo menos dos grupos hidroxilo reactivos.

En la tecnología de los polioles injertos existen dos tipos principales de polieterpolioles como polioles vehículo, que son empleados en la producción de polioles de polímero: polioles reactivos y polioles agotados. Estos polioles se diferencian en el peso molecular y construcción de la cadena. Los polioles reactivos tienen un peso molecular de 1000-8000 g/mol, preferiblemente de 2000 a 6000 g/ mol, contienen un bloque interno a base de monómeros de óxido de propileno y un bloque final a base de óxido de etileno, en donde la fracción de óxido de etileno en el poliol está entre 13 y 20%. Los polioles agotados son copolímeros de poli(óxido de etileno/propileno) con un contenido de óxido de etileno de 5-15% y exhiben un peso molecular de 2500-3500 g/mol. Por regla general, los polioles agotados tienen >90 % de grupos hidroxilo terminales secundarios.

En el marco de la presente invención, el concepto "macrómero" define un compuesto que exhibe por lo menos un grupo hidroxi y por lo menos un enlace insaturado, en particular un polieterol, el cual exhibe por lo menos un enlace etilénicamente insaturado y por lo menos un grupo hidroxilo.

El macrómero tiene como función la estabilización estérica de las partículas que se forman de SAN e impide con ello una aglomeración o floculación de las partículas de SAN. Además, mediante las cantidades empleadas de macrómero pueden ajustarse de manera focalizada los tamaños de partícula. Por regla general, el tamaño de partícula está entre 0,1 y 5 µm. Como macrómeros se emplean comúnmente polieteroles con varios grupos funcionales, a los cuales de modo subsiguiente se suministró un enlace insaturado, el cual puede formar polímeros por radicales con los monómeros. Un método conocido para ello, el cual fue descrito por ejemplo en EP 0776 922 B1 o WO 99031160 A1, es la introducción de grupos funcionales en los polieteroles que tienen grupos hidroxilo, con dimetil-meta-isopropenilbencilisocianato (TMI). La reacción de un polieterol con el TMI ocurre para ello de modo conocido con catalizadores que aceleran la reacción del isocianato con los grupos OH del polieterol. El ejemplo más conocido es el dilaurato de dibutilestaño (DBTL), que se ha resaltado como muy eficiente para esta reacción y con ello es empleado también a escala industrial.

La estabilidad de fases y la viscosidad de polioles injertos dependen fuertemente del macrómero, que es empleado para la estabilización superficial de la partícula de polímero. La copolimerización del macrómero con los monómeros (como por ejemplo estireno, acrilonitrilo) juega un papel importante en la formación de estructuras de estabilizante polimérico. La estructura de macrómero tiene que ser ajustada al poliol de soporte para alcanzar, para contenido indicado de materia sólida, una óptima estabilización y la viscosidad tan baja como sea posible.

Existe un problema general en que un macrómero, que en un cierto poliol provee una estabilización eficaz, mayormente no puede ser empleado para producir dispersiones estables en otros polioles soporte, en todo caso cuando estos polioles soporte se diferencian claramente en la polaridad, la relación PO (óxido de propileno)/ EO (óxido de etileno), el número OH, la longitud de la cadena y/o la funcionalidad del iniciador de poliol. Por ejemplo, puede emplearse un macrómero a base de poliol de sorbitol-POx (número OH 20 mg KOH/ g), para producir dispersiones de SAN estables en un poliol agotado típico, pero el mismo macrómero en polioles de cadena corta con un número OH alto (por ejemplo polioles de espuma dura y agentes de alargamiento de cadena como por ejemplo etilenglicol, 1,4 butanodiol y 1,6 hexanodiol, dioles de cadena corta, etc.) no suministra dispersiones estables.

Schmid et al., Langmuir 2005, 21, 8103-8105 describen la síntesis de partículas de látex de poliestireno estabilizadas con sílice. Al respecto, se forma un polímero de monómero de estireno en un sol alcohólico de sílice (metanol o 2-propanol); se obtiene una partícula de látex de poliestireno estabilizada por sílice con un diámetro de aproximadamente 1 a 3 µm.

DE102009001595 describe el mejoramiento en la estabilización de polioles que no son mutuamente miscibles, mediante adición de partículas y medios de soporte como agentes que aportan compatibilidad.

WO 2010/103072 A1 manifiesta un método para la producción de dispersiones que contienen sílice, que contienen un polieterol o una polieteramina, mediante adición a un sol acuoso de sílice de un polieterol y/o polieteramina, separación del agua por destilación y adición a la dispersión de un compuesto, el cual por ejemplo puede exhibir un grupo sililo alcoxilado. Además, la WO 2010/043530 describe un método para la producción de polioles que contienen silicato, mediante adición a un sol acuoso de sílice de un solvente orgánico, adición a la mezcla así obtenida de un poliol, separación por lo menos parcial mediante destilación del solvente orgánico y agua, adición de otro compuesto, y ajuste opcional del valor de pH. La US 4,207,227 describe una dispersión de partículas de relleno y polímero en polieterpoliol.

Ciertamente, a partir del estado de la técnica hasta ahora no se conoce ningún método económica y universalmente aplicable para la producción de dispersiones estables de polímero en un espectro grande de polioles. En particular, con el empleo de macrómeros no puede alcanzarse una estabilización estérica de partículas de polímero en agentes de alargamiento de cadena (como etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dioles de cadena corta, etc.).

Como ya se mencionó, en cada caso individual tienen que emplearse macrómeros específicos para un cierto poliol; con ello, para un cierto macrómero puede usarse sólo un cierto poliol. Concretamente, para algunos polioles fue hasta ahora imposible encontrar un macrómero generalmente aceptable para la estabilización de partículas de injerto, por ejemplo en polioles de cadena corta con un número OH alto, por ejemplo polioles de espuma dura y agentes de alargamiento de cadena.

Con ello, fue un objetivo de la presente invención superar los problemas arriba mencionados y preparar un método tal, universalmente aplicable para la producción de dispersiones estables en un amplio espectro de polioles. Otro objetivo fue preparar una dispersión estable de una fase continua y una fase sólida.

De modo sorprendente, pudieron resolverse los problemas mencionados ahora mediante el uso de partículas inorgánicas.

Estas partículas suministran, independientemente de la elección del poliol de soporte, una efectiva estabilización estérica de la partícula de polímero. Estas partículas pueden tener diferente forma: forma de esfera, vástago y plaquetas. Un rasgo esencial de esta partícula es que su tamaño está en el rango de las partículas dispersas de polímero o inferior, es decir inferior a 5 micrómetros. Otro rasgo de la partícula inorgánica es que por lo menos una de las dimensiones está en el rango de tamaño nano, es decir que por lo menos una, preferiblemente todas las dimensiones exhibe(n) un tamaño de 1 a 100 nm. Las partículas inorgánicas pueden estar presentes como partícula primaria o también en forma de una estructura aglomerada. Estas partículas se dispersan antes y/o durante la producción de la partícula de polímero en el poliol o una mezcla consistente en poliol y monómero, de modo que ellas pueden desarrollar su efecto estabilizante durante la polimerización de los monómeros y formación de las partículas de polímero. También es posible adicionar las partículas en forma de una solución, por ejemplo una solución acuosa, en donde en este caso al final se elimina el solvente, por ejemplo agua. Aunque no se quiere estar unidos a una teoría, se asume que la partícula inorgánica se difunde a la superficie límite formada por la precipitación del polímero desde la fase continua, y allí desarrollan su efecto de estabilización de fases. Las partículas inorgánicas pueden hallarse en las superficies de la partícula de polímero, pero ellas pueden hallarse también en el cuerpo interior de la partícula. Las partículas inorgánicas empleadas muestran un efecto de estabilización de superficie límite durante el método para la producción del poliol lleno con polímero, y también un mejoramiento de la estabilidad al almacenamiento del poliol de polímero.

Se asume que, durante la formación de la dispersión, una parte de las partículas orgánicas se dispone en la capa límite entre el polímero orgánico y el compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos, lo cual suministra una estabilización efectiva de la partícula de polímero recientemente formada, contra la consolidación (coalescencia). De este modo se forman partículas híbridas orgánicas-inorgánicas, que permanecen estables por largo tiempo en una amplia selección de polioles. De allí que el método de acuerdo con la invención suministra un método universal y económico para la producción de dispersiones estables en un amplio rango de polioles.

De allí que un objetivo de la presente invención es una dispersión que incluye una fase continua (C) y una fase sólida a 20 °C, que está dispersa en la fase continua, en donde la fase continua (C) contiene al menos un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos, y la fase sólida contiene al menos un

material de relleno, en donde el material de relleno es un material híbrido, el cual incluye en cada caso por lo menos un polímero orgánico (P) y por lo menos una partícula inorgánica.

Una forma de ejecución de la invención es una dispersión que consiste en una fase continua (C) y una fase sólida a 20 °C, que está dispersa en la fase continua, en donde la fase continua (C) contiene al menos un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos, y la fase sólida contiene al menos un material de relleno, en donde el material de relleno es un material híbrido, el cual incluye en cada caso por lo menos un polímero orgánico (P) y por lo menos una partícula inorgánica.

La partícula inorgánica tiene un diámetro máximo promedio de como máximo 5 µm, preferiblemente máximo 1 µm, de donde por lo menos una de las dimensiones, preferiblemente todas exhibe(n) un tamaño de 1-100 nm.

En una forma preferida de ejecución, la dispersión de acuerdo con la invención incluye 10 a 60 % en peso, preferiblemente 20 a 50 % en peso de una fase sólida, referida a la totalidad de la dispersión.

En una forma preferida de ejecución, el material híbrido incluye 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente 0,5 a 25 % en peso, de modo particular preferiblemente 2 a 15 % en peso de partículas orgánicas y 50 a 99,9 % en peso de un polímero orgánico (P). En una forma preferida de ejecución, el material híbrido consiste en, para cada caso, por lo menos un polímero orgánico (P) y por lo menos una partícula inorgánica.

En una forma de ejecución de la dispersión de acuerdo con la invención, el polímero orgánico (P) que está presente en el material híbrido, es elegido de entre el grupo que incluye poliestireno, poli(estireno-co-acrilonitrilo), poliacrilonitrilo, poliacrilato, polimetacrilato, poliolefinas, como por ejemplo polipropileno, polietileno, poliisobutileno, polibutadieno, poliéster, poliamida, cloruro de polivinilo, polietilentereftalato, polivinilacetato, polietilenglicol, poliuretano, poliurea y mezclas de ellos, preferiblemente consistente en poli-(estireno-co-acrilonitrilo), poliacrilonitrilo y mezclas de ellos.

En una forma preferida de ejecución de la dispersión de acuerdo con la invención, el polímero orgánico (P), que está presente en el material híbrido, es elegido de entre el grupo consistente en poliestireno, poli-(estireno-co-acrilonitrilo), poliacrilonitrilo, poliacrilato, polimetacrilato, poliolefinas, como por ejemplo polipropileno, polietileno, poliisobutileno, polibutadieno, poliéster, poliamida, cloruro de polivinilo, polietilentereftalato, polivinilacetato, polietilenglicol, poliuretano, poliurea y mezclas de ellos, preferiblemente consistente en poli-(estireno-co-acrilonitrilo), poliacrilonitrilo y mezclas de ellos.

Las partículas inorgánicas que están presentes en el material híbrido, pueden ser semióxidos metálicos, óxidos metálicos (por ejemplo óxidos de los siguientes metales: Zn, Al, Si, Fe, Ti, B, Zr, V, etc.), óxidos mixtos, carburos, nitruros, carbonatos (por ejemplo $CaCO_3$), hidróxidos, carbono (como por ejemplo grafito, **grafeno**, nanotubos, fibras), sales inorgánicas, pigmentos inorgánicos, silicatos, resinas de silicio, silicona y/o sílice de acuerdo con la invención o mezclas de ellos, en donde estas clases mencionada de partículas pueden estar todas dado el caso modificadas superficialmente, como por ejemplo transformadas en hidrófobas o transformadas en hidrofílicas. Para la transformación en hidrófobas puede usarse por ejemplo por lo menos un compuesto del grupo de los silanos, siloxanos, compuestos de amonio cuaternario, polímeros catiónicos y ácidos grasos y sus aniones. Por ejemplo son partículas a base de carbono, grafito, grafeno, nano-tubos, fibras, hollín. Son por ejemplo partículas a base de silicato, silicatos en placas, sol de sílice o aerogel.

Como partículas inorgánicas en el sentido de esta invención pueden emplearse entre otros diferentes materiales de silicato. Para ello pueden usarse materiales de silicato de diferente origen, como por ejemplo sol de sílica (sol de sílice, en donde la sílice puede estar dispersa en agua, (mono-)alcohol o en un poliol), soles de sílice con grupos funcionales en la superficie, silicatos en placas, ácido silícico pirógeno etc..

Son ejemplos de materiales de sílice comercialmente disponibles que pueden usarse de acuerdo con la invención, Laponit® (silicato de placas sintético), Optigel® (silicato de placas natural), Levasil® (sol de sílice), Aerosil® (ácido silícico pirógeno).

Por regla general se entiende por partículas primarias las partículas en estado hinchado, es decir sólo inmediatamente después de la formación de núcleo y antes de la aplicación de procedimientos de aglomeración. Son ejemplos muy importantes de aglomerados, que están constituidos de partículas primarias, por ejemplo ácido silícico pirógeno (Aerosil) y hollín. Por ejemplo el hollín consiste en partículas primarias de mínimo tamaño, mayormente en forma de esfera, que tienen comúnmente un tamaño de 10-300 nm. Estas partículas primarias se aglomeran hasta agregados parcialmente grumosos, en forma de cadena. Muchos de estos agregados se decantan juntos y forman así los aglomerados. Los aglomerados no pueden ser definidos más como partículas primarias. Mediante variación de las condiciones de producción pueden ajustarse de modo focalizado tanto el tamaño de la partícula primaria como también su agregación. Se prefieren partículas a base de silicato como partículas de Aerosil y en particular partículas de sol de sílice. Los aerosiles en poliol son descritos por ejemplo en DE102009001595. En

WO 2010/103072 y WO 2010/043530 se habían descrito por ejemplo diferentes dispersiones a base de polioles y polieteraminas como medio de soporte y partículas de sol de sílice, como fase dispersa, en donde las partículas habían sido modificadas parcialmente con diferentes silanos. Preferiblemente el dióxido de silicio presente en las dispersiones de dióxido de silicio de acuerdo con la invención es modificado con por lo menos un silano (S).La modificación con el silano (S) ocurre sobre la superficie de la partícula de dióxido de silicio presente en las (respectivas) dispersiones de dióxido de silicio de acuerdo con la invención. Los métodos para la modificación superficial (también denominados como silanización) son reconocidos como tales por los expertos. Existe una gran variedad de diferentes silanos (S).

Preferiblemente el silano (S) exhibe adicionalmente por lo menos un grupo sililo, el cual tiene por lo menos un grupo alcoxilo. Dado el caso en el silano (S) pueden estar presentes también dos o más grupos sililo, los cuales en cada caso nuevamente tienen por lo menos un grupo alcoxilo. Se prefiere un silano (S), que exhibe exactamente un grupo sililo que tiene por lo menos un grupo alcoxilo, por ejemplo un grupo sililo que tiene uno a tres, preferiblemente dos a tres, de modo particular preferiblemente tres grupos alcoxilo.

Además, el silano (S) puede exhibir por lo menos un sustituyente (radical) alquilo, cicloalquilo y/o arilo, en donde estos sustituyentes pueden exhibir dado el caso grupos etilénicamente insaturados y/u otros heteroátomos, como O, S o N. Las inserciones de silanos, que contienen grupos etilénicamente insaturados, pueden ser incorporadas en el polímero en el caso de las dispersiones híbridas producidas por radicales.

Aunque no es necesario de modo imperativo que las partículas de sol de sílice estén silanizadas, la silanización puede contribuir a estabilización adicional de la conformación de la dispersión híbrida durante la síntesis y a la estabilidad al almacenamiento de la dispersión híbrida.

De acuerdo con la invención, la fase continua (C) exhibe preferiblemente un contenido de agua inferior a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente inferior a 1 % en peso, de modo muy particular preferiblemente inferior a 0,2 % en peso.

La fase continua (C) contiene de acuerdo con la invención al menos un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos.

En una forma de ejecución, la fase continua (C) consiste en al menos un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos.

En una forma de ejecución, la fase continua (C) contiene exactamente un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos.

En otra forma de ejecución, la fase continua (C) contiene más de un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos.

En una forma de ejecución, la fase continua (C) contiene menos de diez, preferiblemente menos de tres compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos.

En una forma de ejecución de la dispersión de acuerdo con la invención, el compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos es elegido de entre el grupo que contiene polieterpolioles, agentes de alargamiento de cadena, poliesterpolioles, polieter-poliester-polioles, policarbonato-polioles, polieteraminas y mezclas de ellos. En una forma de ejecución de la dispersión de acuerdo con la invención el compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos es elegido de entre el grupo consistente en polieterpolioles, agentes de alargamiento de cadena, poliesterpolioles, polieter-poliester-polioles, policarbonato-polioles, polieteraminas y mezclas de ellos.

En una forma preferida de ejecución de la dispersión híbrida de acuerdo con la invención, el compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos es un polieterpoliol, agente de alargamiento de cadena, polieteramina o poliesterpoliol.

Son polieteroles por ejemplo poli-THF-polioles o polialcóxidos a base óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno u óxido de estireno, o mezclas de los mencionados alcóxidos.

En una forma de ejecución particularmente preferida de la dispersión híbrida de acuerdo con la invención, el compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos es un polieterpoliol.

En una forma de operación muy particularmente preferida de la dispersión de acuerdo con la invención, el compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos es un polieterpoliol con un peso molecular

(Mn) de 200 - 12000 g/mol, preferiblemente 300-6000 g/mol y/o un número OH de 10 - 1000 mg KOH/g, preferiblemente 25-500 mg KOH/g, y/o una funcionalidad del iniciador de poliol de 2 - 8, preferiblemente 2 - 6.

Los polieterpolioles que pueden ser usados de acuerdo con la invención son producidos según métodos conocidos. Por ejemplo pueden producirse mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, como por ejemplo hidróxido de sodio o potasio o alcoholatos alcalinos, como por ejemplo metilato de sodio, etilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio como catalizadores y por adición de por lo menos una molécula iniciadora, que exhibe 2 a 8, preferiblemente 2 a 6, átomos reactivos de hidrógeno, o mediante polimerización catiónica con ácidos Lewis, como pentacloruro de antimonio, eterato de boro fluoruro entre otros, o greda como catalizadores. Así mismo pueden producirse compuestos con varios grupos hidroxilo mediante catálisis con cianuro de metal doble, a partir de uno o varios óxidos de alquileno con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo. También pueden emplearse como catalizadores aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, tributilamina, trimetilamina, dimetiletanolamina, imidazol o dimetilciclohexilamina. Para propósitos especiales de uso pueden incorporarse también iniciadores monofuncionales en la construcción del poliéter.

Son por ejemplo óxidos de alquileno adecuados tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o bien 2,3-butileno, óxido de estireno y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileno pueden ser empleados individualmente, de modo alternativo sucesivamente o como mezclas.

Como moléculas iniciadoras entran en consideración por ejemplo: agua, diaminas alifáticas y aromáticas, dado el caso monosustituidas con alquilo en N, disustituidas con alquilo en N,N y N,N' con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, como dado el caso etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o bien 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiamina, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina (TDA) y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano (MDA) mono- y disustituidas con alquilo y MDA polimérico. Como moléculas iniciadoras entran en consideración además: alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas, como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, trialcanolaminas, como por ejemplo trietanolamina, y amoníaco. Preferiblemente se emplean alcoholes polivalentes como etanodiol, 1,2- y 2,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano; pentaeritritol, sorbitol y sacarosa, y mezclas de ellos.

Los polieterpolioles, preferiblemente polioxipropilen- y polioxipropilenpolioxietilenpolioles, poseen una funcionalidad de preferiblemente 2 a 8 y pesos moleculares promedio de 200 a 12000 g/mol, preferiblemente 300 a 6000 g/mol.

Como polieterpoliol puede emplearse además politetrahidrofurano (poli-THF-poliol). Al respecto el peso molecular promedio aritmético del politetrahidrofurano está comúnmente en 550 a 4000 g/mol, preferiblemente 750 a 3000 g/mol, de modo particular preferiblemente 800 a 2500 g/mol.

Los compuestos con varios grupos hidroxilo, en particular polieterpolioles, pueden ser usados individualmente o en forma de mezclas.

Aparte de los polieterpolioles descritos pueden usarse por ejemplo también polieterpoliaminas y/u otros polioles, elegidos de entre el grupo de los poliesterpolioles, politioeterpolioles, poliesteramidas, poliacetales que tienen grupos hidroxilo y policarbonatos y acrilatos alifáticos que tienen grupos hidroxilo, o mezclas de por lo menos dos de los polioles nombrados.

Por ejemplo, en US 4,286,074 A o WO 2010/133630 se describen polieteraminas y su producción.

Como agentes de alargamiento de cadena se usan preferiblemente compuestos con un peso molecular inferior a 600 g/mol, por ejemplo compuestos con 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos. Estos pueden ser usados individualmente o también en forma de mezclas. Preferiblemente se usan dioles con pesos moleculares inferiores a 300 g/mol. Entran en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, en particular alquilenglicoles. Con ello son adecuados también óxidos de polialquileno de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo, a base de óxido de etileno- y/o 1,2 propileno. Son agentes de alargamiento de cadena preferidos (mono-)etilenglicol, 1,2 propanodiol, 1,3-propanodiol, pentanodiol, tripropilenglicol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, bisfenol-A-bis(hidroxieter), etanolamina, N-fenildietanolamina, fenilendiamina, dietiltoluenodiamina, polieteraminas y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona. De modo particular se usan preferiblemente como agentes de alargamiento de cadena monoetilenglicol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6- hexanodiol o mezclas de ellos, de modo muy particular se prefieren 1,4-butanodiol y/o monoetilenglicol.

Por ejemplo se producen poliesterpolioles a partir de ácidos alcanodicarboxílicos y alcoholes polivalentes, politioeterpolioles, poliesteramidas, poliacetales que tienen grupos hidroxilo y/o policarbonatos alifáticos que tienen grupos hidroxilo, preferiblemente en presencia de un catalizador de esterificación. Por ejemplo en el

"Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.1 se indican otros polioles posibles. Los poliesterpolioles preferidos disponibles para el uso pueden por ejemplo ser producidos a partir de ácidos dicarboxilicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polivalentes. Como ácidos dicarboxilicos entran en consideración por ejemplo: ácidos dicarboxilicos alifáticos, como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebácico y ácidos dicarboxilicos aromáticos, como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxilicos pueden ser empleados individualmente o como mezclas, por ejemplo en forma de una mezcla de ácidos succínico, glutárico y adípico. Para la producción de los poliesteroles puede ser ventajoso, en lugar de los ácidos dicarboxilicos usar los correspondientes derivados de ácido dicarboxílicos, como ésteres de ácidos dicarboxilicos con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alcohol, anhídridos de ácidos dicarboxilicos o cloruros de ácidos dicarboxilicos. Son ejemplos de alcoholes polivalentes los glicoles con 2 a 10, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, como etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, decanodiol-1,10, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3, propanodiol-1,3 y dipropilenglicol, trioles con 3 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo glicerina y trimetilolpropano y como alcohol superior pentaeritritol. Dependiendo de las propiedades deseadas, los alcoholes polivalentes pueden usarse solos o dado el caso en mezcla mutua.

Las dispersiones de acuerdo con la invención pueden ser producidas en por lo menos dos diferentes modos: (1) por polimerización por radicales o (2) por emulsificación en fundido.

(1) Polimerización por radicales

De allí que otro objetivo de la presente invención es también un método (V1) para la producción de una dispersión de acuerdo con la invención, en donde por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A) en presencia de por lo menos una partícula inorgánica, preferiblemente con un diámetro máximo promedio de partícula de máximo 5 µm, en donde preferiblemente por lo menos una de las dimensiones de la partícula inorgánica está en el rango de 1-100 nm, por adición de un moderador de reacción, un iniciador por radicales y opcionalmente otros componentes, forma un polímero por radicales en una fase continua (C). Como otro componente opcional entra en consideración por ejemplo un macrómero.

Así, con macrómero se quiere decir un compuesto que exhibe por lo menos un grupo hidroxilo y por lo menos un enlace insaturado, en particular un polieterol, el cual exhibe por lo menos un enlace etilénicamente insaturado y por lo menos un grupo hidroxilo. También en M. Ionescu, Chemistry and technology of poliols for polyurethanes, Rapra Technology, 2005, cap. 6, en particular cap. 6.2.2 se encuentran particularidades de macrómeros. Al respecto, puede reemplazarse el catalizador de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) comúnmente usado, también por catalizadores a base de carboxilato de zinc y/o bismuto.

En caso de emplearse por lo menos un macrómero adicionalmente a la por lo menos una partícula inorgánica, sus cantidades son por regla general de hasta 10 % en peso, referidas a la cantidad del monómero etilénicamente insaturado (A).

Los monómeros etilénicamente insaturados (A) son por regla general mono-funcionales, pero ellos pueden tener también una funcionalidad más alta. A modo de ejemplo se mencionan estireno y divinilbenceno. La incorporación de monómeros con una funcionalidad de 2 o más, da como resultado un entrecruzamiento del polímero. Un entrecruzamiento covalente del polímero orgánico, y así también para dispersión de acuerdo con la invención, conduce a una mayor estabilidad a la temperatura de la partícula dispersa, la cual posteriormente puede exhibir ventajas en el uso.

En una forma de ejecución del método de acuerdo con la invención, los monómeros etilénicamente insaturados (A) son elegidos de entre el grupo que contiene estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, acrilamida, ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico, hidroxialquil(met)acrilatos, viniléteres, aliléteres, divinilbenceno, y mezclas de ellos.

En otra forma de ejecución del método de acuerdo con la invención, los monómeros etilénicamente insaturados (A) son elegidos de entre el grupo consistente en estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, acrilamida, ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico, hidroxialquil(met)acrilatos, viniléteres, aliléteres, divinilbenceno, y mezclas de ellos.

Así, la fase continua (C), incluyendo las formas preferidas de ejecución para la fase continua (C), se define exactamente como ya se citó arriba.

Para las partículas inorgánicas, incluyendo formas preferidas de ejecución, aplican así mismo las explicaciones ya indicadas arriba.

En una forma de ejecución de la invención, el moderador de reacción es elegido de entre el grupo consistente en compuestos con el grupo funcional OH- y/o SH, como alcoholes, por ejemplo 1-butanol, 2-butanol, isopropanol,

etanol, metanol, y/o mercaptanos como etanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol, 1-dodecanotiol, tiofenol, 2-etilhexiltioglicolato, metiltioglicolato, ciclohexilmercaptano, así como compuestos de enoléter, morfolina y α-(benzoiloxi)estireno. Preferiblemente el moderador de reacción es elegido de entre el grupo consistente en alcoholes y alquilmercaptanos monofuncionales. De modo particularmente preferido emplean alquilmercaptanos.

Como iniciadores por radicales se emplean comúnmente compuestos de peróxido o azo, como peróxido de dibenzoilo, peróxido de lauroilo, t-amilperoxi-2-etil-hexanoato, peróxido de di-tert-butilo, diisopropilperoxidocarbonato, tert-butilperoxi-2-etilhexanoato, tert-butilperpivalato, tert-butilperneodecanoato, tert-butilperbenzoato, tert-butilpercronoato, tert-butilperisobutirato, tert-butilperoxi-1-metilpropanoato, tert-butilperoxi-2-etilpentanoato, tert-butilperoxioctanoato y di-tert-butilperftalato, 2,2'-azo(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN), 1,1'-azobis(1-ciclohexano-carbonitrilo), y mezclas de ellos. La proporción de iniciadores es comúnmente de 0,1 a 6 % en peso, referida al peso total del monómero empleado para la producción del poliol de polímero.

En una forma de ejecución del método de acuerdo con la invención, el moderador de reacción es elegido de entre el grupo consistente en alcoholes, alquilmercaptanos monofuncionales y mezclas de ellos, y/o el iniciador por radicales es elegido de entre el grupo consistente en compuestos de peróxido o azo, y mezclas de ellos.

Opcionalmente puede emplearse, adicionalmente a las partículas inorgánicas, también por lo menos un macrómero.

La polimerización por radicales puede ocurrir de acuerdo con la invención también como "modo de operación de semilla", en donde se obtiene una dispersión de poliol de polímero con una distribución multimodal de tamaño de partícula, como se describe por ejemplo en EP 1, 487, 895 A1.

Durante la polimerización por radicales la temperatura es por regla general de 60° a 140 °C, preferiblemente 80° a 130 °C. El método puede ser conducido como método de semilote o de modo continuo. Por regla general, al final de la reacción se eliminan por arrastre con vapor los monómeros que no reaccionaron.

Otro objetivo de la invención son dispersiones que pueden ser producidas según el método de acuerdo con la invención para la producción de dispersiones, caracterizadas porque por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A) forma un polímero por radicales en presencia de al menos una partícula inorgánica, por adición de un moderador de reacción y un iniciador por radicales, y opcionalmente otros componentes en una fase continua (C).

(2) Emulsificación en fundido

Otro objetivo de la presente invención es también un método (V2) para la producción de una dispersión de acuerdo con la invención, que abarca las etapas:

Calentamiento de una mezcla (I) que contiene al menos un polímero que puede fundir (P), al menos una fase continua (C) y al menos una partícula inorgánica, y opcionalmente otros componentes, preferiblemente con un diámetro de partícula máximo promedio de preferiblemente en cada caso máximo 5 µm, en donde por lo menos una de las dimensiones de la partícula inorgánica está en el rango de 1-100 nm,

mezcla de modo que al menos un polímero que puede fundir está presente en la mezcla (I) en el estado fundido, preferiblemente en forma de gotas finamente distribuidas,

enfriamiento de la mezcla (I).

Con esto, la fase continua (C), incluyendo formas preferidas de ejecución para la fase continua (C), está definida exactamente como se estableció ya arriba.

Los otros componentes opcionales pueden ser por ejemplo estabilizantes. Los otros componentes opcionales constituyen por regla general hasta 10 % en peso del total de la dispersión.

Para las partículas inorgánicas, incluyendo formas preferidas de ejecución, aplican así mismo las observaciones ya indicadas arriba.

El polímero que puede fundir, incluyendo formas preferidas de ejecución, es elegido en una forma de ejecución del método de acuerdo con la invención de entre el grupo que ya fue dado arriba para el polímero orgánico (P).

En una forma de ejecución del método de acuerdo con la invención, el método para la producción de una dispersión de acuerdo con la invención consiste en las etapas mencionadas.

En el marco de la presente invención, una vez se han combinado mutuamente la fase continua y la fase dispersa que contiene los sólidos fundidos, la composición es denominada también como emulsión cruda. La emulsión cruda puede ser tratada entonces en un aparato de emulsificación, en donde las gotas son desintegradas finamente (denominada emulsificación fina). La etapa de proceso de la emulsificación fina puede ser ejecutada de modo discontinuo, por ejemplo en un recipiente con agitador, o de modo continuo. Las máquinas y equipos que trabajan de modo continuo para la emulsificación son conocidos por los expertos y son por ejemplo molinos coloidales, máquinas de dispersión de corona dentada, extrusores de doble tornillo sinfín, y otros diseños de mezcladoras dinámicos, además homogeneizadores de alta presión, bombas con toberas conectadas en serie, válvulas, membranas u otras geometrías estrechas de escisión, mezcladores estáticos, sistemas de micromezcla así como sistemas de emulsificación por ultrasonido. Preferiblemente se emplean máquinas de dispersión de corona dentada, extrusores de doble tornillo sinfín u homogeneizadores de alta presión, y combinaciones de ellos.

Después de la emulsificación fina, puede enfriarse la emulsión fina por debajo del punto de fusión o bien de la temperatura de transición al vidrio T_g o del rango de fusión del sólido que puede fundir. Al respecto, la materia sólida congela en la fase dispersa en forma de partículas.

Por ejemplo, se describen métodos adecuados para la emulsificación en fundido en Schultz S., Wagner G., Urban K., Ulrich J., Chem. Eng. Technol. 2004, 27, No. 4, 361-368, "Highpressure homogenization as a process for emulsion formation", en Urban K., Wagner G., Schaffner D., Röglin D., Ulrich J., Chem. Eng. Technol. 2006, 29, No. 1, 24-31, "Rotor-stator and disc systems for emulsification processes" y en EP 1 008 380 B1.

Al respecto, de acuerdo con la invención la temperatura en la primera etapa del método (calentamiento) está por encima de la temperatura de fusión o bien la temperatura de transición al vidrio T_g del al menos un sólido que puede fundir, en particular del polímero termoplástico (P).

De acuerdo con la invención también es posible que el calentamiento en la primera etapa del método sea ejecutado en un extrusor, preferiblemente en un extrusor de doble tornillo sinfín.

Otro objetivo de la presente invención es también el uso de una dispersión de acuerdo con la invención para la producción de poliuretanos (PU), o como materia prima para lacas para la industria automotriz, como materia prima de dispersión para pintura de edificios, agentes sellantes, cemento, papel, textiles, materias primas para adhesivos, como aditivos para combustibles o recubrimiento de techos, para pulir superficies o para el uso en sistemas epoxi.

Las dispersiones de acuerdo con la invención o bien las dispersiones híbridas obtenidas según un método de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para la producción de poliuretanos.

De allí que la presente invención se refiere también al uso de una dispersión como se describió previamente o una dispersión obtenible según un método como se describió previamente, para la producción de poliuretanos. Al respecto, en el sentido de la invención poliuretano incluye todos los productos conocidos de poliadición de poliisocianato, como por ejemplo poliurea. Estos incluyen en particular productos de poliadición masiva de poliisocianato, como durómeros, resina de moldeo de poliuretano o poliuretanos termoplásticos, y espumas a base de productos de poliadición de poliisocianato, como espumas suaves, espumas semiduras, espumas duras o espumas integrales así como recubrimientos de poliuretano y agentes ligantes. En el sentido de la invención, además se entiende por poliuretanos las mezclas de polímero que contienen poliuretanos y otros polímeros, así como espumas de estas mezclas de polímeros. Preferiblemente las dispersiones que pueden ser producidas de acuerdo con la invención pueden usarse en formulaciones de espumas suaves de poliuretano, en formulaciones de espumas duras de poliuretano, en formulaciones de espumas integrales de poliuretano, en formulaciones para zapatos de poliuretano, en formulaciones de elastómero de poliuretano, en formulaciones de resinas de moldeo de poliuretano, en formulaciones termoplásticas de poliuretano o en espumas microcelulares de poliuretano.

Por ejemplo, en el "Kunstoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane" (editorial Carl-Hanser, 3ª edición 1993) se da por ejemplo un vistazo los poliuretanos, sus propiedades y usos.

Los métodos y materiales de entrada para la producción de poliuretanos son básicamente conocidos por los expertos. Comúnmente reaccionan por lo menos un componente de poliol y/o componente de polieteramina y por lo menos un poliisocianato.

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

La producción de los poliuretanos ocurre de acuerdo con la invención en particular mediante reacción de poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados con las dispersiones de acuerdo con la invención descritas

arriba, y dado el caso otros compuestos que exhiben átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos, en presencia de catalizadores, dado el caso agua y/u otros agentes propelentes y dado el caso otras sustancias auxiliares y aditivos.

De acuerdo con la invención puede emplearse la dispersión híbrida de acuerdo con la invención o la dispersión obtenible según un método de acuerdo con la invención, sola o junto con por lo menos otro poliol o junto con por lo menos un poliol injerto o junto con por lo menos otro poliol y por lo menos un poliol injerto.

A los otros componentes de partida que pueden utilizarse aparte de las dispersiones de acuerdo con la invención, se establece específicamente lo siguiente:

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

Por ejemplo, son adecuados: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquileno, como 1,12-

dodecanodiisocianato, 2-etil-tetrametilen-1,4-diisocianato, 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato y preferiblemente hexametilen-1,6-diisocianato; diisocianatos cicloalifáticos, como ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-tri-metil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2, 4'-diciclohexilmetanodiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferiblemente di- y poliisocianatos aromáticos, como por ejemplo 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos, polifenilpolimetilenpoliisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos y polifenilpolimetilenpoliisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y toluilendiisocianatos.

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

Preferiblemente se emplean toluilendiisocianato, mezclas de isómeros de difenilmetanodiisocianato, mezclas de difenilmetanodiisocianato y MDI crudo o toluilendiisocianato con difenilmetanodiisocianato y/o MDI crudo. Particularmente preferidos se usan mezclas de isómeros de difenilmetanodiisocianato con proporciones de 2,4'-difenilmetanodiisocianato de por lo menos 30 % en peso.

Frecuentemente se emplean también los denominados isocianatos modificados polivalentes, es decir productos que son obtenidos por reacción química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. A modo de ejemplo se mencionan di-y/o poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona y/o uretano. En detalle, entran en consideración por ejemplo: Poliisocianatos orgánicos, preferiblemente aromáticos, que tienen grupos uretano, con contenidos de NCO de 43 a 5 % en peso, preferiblemente de 33 a 11 % en peso, referidos al peso total, mediante reacción por ejemplo con dioles de bajo peso molecular, trioles, dialquilenglicoles, trialquilenglicoles o polioxialquilenglicoles con pesos moleculares promedio de hasta 6000 g/mol, en particular con pesos moleculares promedio de hasta 1500 g/mol, 4,4'-difenilmetanodiisocianato modificado, mezclas de 4,4'-modificado y 2,4'-difenilmetanodiisocianato o MDI crudo modificado o 2, 4- o bien 2,6-toluilendiisocianato. Al respecto, los di- o bien polioxialquilenglicoles pueden ser usados individualmente o como mezcla, por ejemplo se mencionan: trioles y/o tetroles de dietilen-, dipropilenglicol, polioxietilen-, polioxipropilen- y polioxipropilenpolioxietenglicoles. Son adecuados también prepolímeros que contienen grupos NCO con contenidos de NCO de 2 a 35 % en peso, preferiblemente de 5 a 28 % en peso, referidos al peso total, producidos a partir de poliester- y/o preferiblemente polieterpolioles y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, mezclas de 2,4'- y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianatos o MDI crudo. Son adecuados además poliisocianatos líquidos que contienen grupos carbodiimida y/o anillos isocianurato con contenidos de NCO de 43 a 5 % en peso, preferiblemente 33 a 11 % en peso, referidos al peso total, por ejemplo a base de 4,4'-, 2,4'- y/o 2, 2'-difenilmetanodiisocianato y/o 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato.

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

Son particularmente adecuados como poliisocianatos orgánicos modificados, prepolímeros que contienen grupos NCO, que se forman de modo ventajoso de la reacción de los isocianatos con polioles así como dado el caso otros compuestos con grupos funcionales reactivos frente a los isocianatos.

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

Para ello entran por ejemplo en consideración compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos.

Al respecto se usan convenientemente aquellos con una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente 2 a 6, y un peso molecular promedio de 200 a 12000 g/mol, preferiblemente de 300 a 6000 g/mol. El número hidroxilo de los compuestos con varios grupos hidroxilo es al respecto por regla general 10 a 1000 mg KOH/g y preferiblemente 25 a 500 mg KOH/g.

La combinación de los polioles para la producción de poliuretanos fue ya descrita arriba.

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

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

Los compuestos con varios grupos hidroxilo pueden ser empleados individualmente o en forma de mezclas.

Los poliuretanos pueden ser producidos de acuerdo con la invención sin o con empleo de agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento. Como agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento pueden usarse dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 600 g/mol, preferiblemente 62 a 400 g/mol, particularmente preferido hasta 200 g/mol. Por ejemplo entran en consideración como moléculas iniciadoras dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo 1,3,-propanodiol, 1,2-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, neopentilglicol, pentanodiol, tripropilenglicol, 1,10-decanodiol, o-, m-, p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferiblemente etilenglicol,1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4- y 1,3,5-trihidroxiciclohexano, trietanolamina, dietanolamina, glicerina y trimetilolpropano y óxidos de polialquileno de bajo peso molecular que tienen grupos hidroxilo, a base etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles previamente mencionados.

En tanto para la producción de acuerdo con la invención de los poliuretanos encuentren uso agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrecruzamiento o mezclas de ellos, están para el uso estos de modo conveniente en cantidades de 1 a 60 % en peso, preferiblemente 1,5 a 50 % en peso y en particular 2 a 40 % en peso, referido al peso de la suma de los compuestos de poliol.

Además, para la producción de espumas de poliuretano están presentes agentes propelentes y/o agua. Como agentes propelentes pueden usarse, aparte de agua, aún compuestos adicionales generalmente conocidos por su efecto químico y/o físico. Se entiende por agentes propelentes químicos los compuestos que mediante reacción con isocianato forman productos gaseosos, como por ejemplo agua o ácido fórmico. Se entiende por agentes propelentes físicos los compuestos que están disueltos o emulsificados en los materiales de partida de la producción de poliuretano y se evaporan bajo las condiciones de formación de poliuretano. Al respecto, se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas, acetales así como compuestos orgánicos e

inorgánicos que por calentamiento liberan nitrógeno, o mezclas de ellos, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o fluorohidrocarburos, como Solkane® 365 mfc de la compañía Solvay Fluorides LLC.

Como catalizadores pueden usarse todos los catalizadores comunes para la producción de poliuretano. Tales catalizadores son descritos por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.1. Al respecto entran en consideración por ejemplo compuestos metálicos orgánicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexanoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilato de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas. Otros catalizadores posibles son catalizadores de aminas fuertemente básicas. Son ejemplos de eso amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-,N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferiblemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina. Los catalizadores pueden ser usados individualmente o como mezclas. Dado el caso como catalizadores se emplean mezclas de catalizadores metálicos y catalizadores básicos de amina.

En particular, para aplicación de un gran exceso de poliisocianato entran además en consideración como catalizadores: tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotriazinas, preferiblemente tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriazina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio, y alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos hidroxilo laterales.

Preferiblemente se emplean 0,001 a 5 % en peso, en particular 0,05 a 2 % en peso de catalizador o bien de combinación de catalizador, referida al peso de los componentes estructurales.

A la mezcla de reacción para la producción de acuerdo con la invención de poliuretano pueden añadirse dado el caso aún otras sustancias auxiliares y/o aditivos. Se mencionan por ejemplo retardantes de la llama, estabilizantes, materiales de relleno, colorantes, pigmentos y agentes protectores contra la hidrólisis así como sustancias fungistáticas y bacteriostáticas.

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

Como estabilizantes se usan en particular sustancias superficialmente activas, es decir compuestos que sirven para promover la homogenización de los materiales de partida y dado el caso son adecuados también para regular la estructura celular del poliuretano. Se mencionan por ejemplo emulsificantes, como las sales de sodio del sulfato de aceite de ricino o ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina con ácido oleico, dietanolamina con ácido esteárico, dietanolamina con ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácido dodecilbenceno- o dinaftilmetandisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma, como polimerizado mixto de siloxano-oxoalquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxoetilados, alcoholes grasos oxoetilados, aceite de parafina, ésteres de aceite de ricino o bien de ácido ricinoleico, aceite de castor sulfonado y aceite de cacahuete, y reguladores celulares, como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Como estabilizantes están para aplicación predominantemente organopolisiloxanos que son solubles. Al respecto, son radicales polidimetilsiloxano a los cuales se ha injertado una cadena de poliéter de óxido de etileno y óxido de propileno. Las sustancias superficialmente activas son utilizadas comúnmente en cantidades de 0,01 a 5 % en peso, referidas a 100 % en peso de los otros componentes usados.

Como materiales de relleno, en particular materiales de relleno con efecto de refuerzo, se entienden los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos comunes de por sí conocidos, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para el mejoramiento del comportamiento a la abrasión en colorantes para pintura, agentes de recubrimiento, etc .

En detalle, se mencionan como ejemplo: materiales inorgánicos de relleno como minerales de silicato, por ejemplo silicatos en placas, como antigorita, serpentina, hornablenda, ampiboles, crisotilo y talco, óxidos metálicos, como caolín, óxidos de aluminio, óxido de titanio y óxido de hierro, sales metálicas, como tiza, barita y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc, así como vidrio, entre otros. Preferiblemente se usan caolín (arcilla China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales naturales y sintéticos en forma de fibra, como wollastonita, fibras metálicas y en particular de vidrio de diferente longitud, que dado el caso pueden estar alisadas. Como materiales orgánicos de relleno entran en consideración por ejemplo: carbón, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polimerizados injertos así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxilicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono. Los materiales de relleno orgánicos o inorgánicos pueden ser usados individualmente o como mezcla y son introducidos en la mezcla de reacción de modo ventajoso en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente 1 a 40 % en peso, referidas al peso de los otros componentes empleados, en donde sin embargo el contenido de tapiz, fieltro y tejidos de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar valores de hasta 80 % en peso.

Mayores indicaciones sobre las otras sustancias auxiliares y aditivos comunes mencionados arriba se toman de la literatura especializada, por ejemplo la monografía de J. H. Saunders y K. C. Frisch "High Polymers" volumen XVI, "Polyurethanes", partes 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 o bien 1964, o el Manual de Plásticos citado arriba, "Polyurethane", volumen VII, editorial Hanser Múnich, Viena, ediciones 1ª a 3ª.

Para la producción de los poliuretanos de acuerdo con la invención se hacen reaccionar los poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados, la dispersión y dado el caso los otros compuestos que exhiben átomos de hidrógeno reactivos hacia los isocianatos así como otros componentes, en tales cantidades que la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los otros componentes, es inferior a 0,10 : 10, preferiblemente inferior a 0,70 : 5.

Ejemplos

A continuación se indican algunos ejemplos para la ilustración de la invención. Estos ejemplos no deberían ser entendidos en ningún caso como limitante del alcance de la invención, sino sólo como ilustración.

Las viscosidades fueron medidas según ASTM D7042; los números OH fueron determinados según DIN 53240.

Materiales de partida:

Poliol 1: Polieterol a base de dipropilenglicol, óxido de propileno y óxido de etileno con un número OH de 63 mg KOH/g y una viscosidad de 300 mPas a 25°C.

Poliol 2: Polieterol a base de TDA vecinal como iniciador, óxido de etileno y óxido de propileno, con un número hidroxilo de 160 mg KOH/g, y una viscosidad de 650 mPas a 25°C.

Poliol 3: Polieterol a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno con un número OH de 56 mg KOH/g y una viscosidad de 470 mPas a 25°C.

Poliol 4: Polieterol a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno con un número OH de 28 mg KOH/g y una viscosidad de 1100 mPas a 25°C.

Poliol 5: Polieterol a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno con un número OH de 35 mg KOH/g y una viscosidad de 850 mPas a 25°C.

Poliol 6: PoliTHF® 2000 es un polieterol difuncional, que es producido por la polimerización de tetrahidrofurano, con un número hidroxilo de 56 mg KOH/g.

Poliol 7: Polieteramina T 5000 es una amina primaria trifuncional con un peso molecular promedio de 5000 g/mol y con el número amina de 30 mg KOH/g.

Poliol 8: Polieteramina D 2000 es una amina primaria difuncional con un peso molecular promedio de 2000 g/mol y con el número amina de 56 mg KOH/g.

Poliol 9: Polieterol a base de glicerina, monoetilenglicol, óxido de propileno y óxido de etileno con un número OH de 48 mg KOH/g y una viscosidad de 540 mPas a 25°C.

Poliol 10: Polieterol polimérico a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno, con un contenido de materia sólida (partícula de estireno/acrilonitrilo, distribución bimodal de partículas) de 45 % en peso, un número OH de 30 mg KOH/g y una viscosidad de 4300 mPas a 25°C.

Poliol 11: Polieterol polimérico a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno, con un contenido de materia sólida (partícula de estireno/acrilonitrilo) de 45 % en peso, un número OH de 20 mg KOH/g y una viscosidad de 7400 mPas a 25°C.

Poliol 12: Polieterol a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno con un número OH de 27 mg KOH/g y una viscosidad de 1225 mPas a 25°C.

Poliol 13: Polieterol a base de propilenglicol, óxido de propileno y óxido de etileno con un número OH de 29 mg KOH/g y una viscosidad de 760 mPas a 25°C.

Poliol 14: Polieterol polimérico a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno, con un contenido de materia sólida (partícula de estireno/acrilonitrilo, distribución monomodal de partículas) de 44 % en peso, un número OH de 31 mg KOH/g y una viscosidad de 4500 mPas a 25°C.

Macrómero 1: Polieterol sexafuncional con un número hidroxilo de 18,4 mg KOH/g, determinado según DIN 53240, que reaccionó con TMI® (Meta).

TMI® (Meta) = Isocianato alifático insaturado de la compañía Cytec Industries

DBTL: dilaurato de dibutilestaño, TRIGON Chemie GmbH

Vazo® 64 = iniciador por radicales de la compañía DuPont

Poliol de sílice 1: dispersión de sílice al 20% en el Poliol 1, producida mediante adición a un sol acuoso de sílice (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) de 1-metoxi-2-propanol y poliol 1, y subsiguiente separación por destilación del solvente (como se describe en WO 2010/043530 A1).

Poliol de sílice 2: dispersión de sílice al 30% en el Poliol 2, producida mediante adición a un sol acuoso de sílice (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) de isopropanol y Poliol 2, subsiguiente separación del solvente por destilación, y adición a la dispersión de metiltrimetoxisilano (de Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Alemania) (como se describe en WO 2010/043530 A1).

Poliol de sílice 3: dispersión de sílice al 15% en el Poliol 3, producida mediante adición a un sol acuoso de sílice (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) con 1-metoxi-2-propanol y Poliol 3, subsiguiente separación del solvente por destilación, y adición a la dispersión de metiltrimetoxisilano (como se describe en WO 2010/043530 A1).

Poliol de sílice 4: dispersión de sílice al 14% en Poliol 4, producida mediante adición a un sol acuoso de sílice

(Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) con iso- y n-propanol y Poliol 4, subsiguiente separación del solvente por destilación, y adición a la dispersión de isobutiltrietoxisilano (de Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Alemania) (como se describe en WO 2010/043530 A1).

Silica-B14: dispersión de sílice al 30% en 1,4-butanodiol (B14), producida mediante adición a un sol acuoso de sílice (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) del 1,4-butanodiol y separación del agua por destilación (como se describe en WO 2010/103072 A1).

Silica-MEG: dispersión de sílice al 30% en monoetilenglicol (MEG), producida mediante adición a un sol acuoso de sílice (Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) de MEG y separación del agua por destilación (como se describe en WO 2010/103072 A1).

Poliol de sílice 6: dispersión de sílice al 10% en Poliol 6, producida mediante adición a un sol acuoso de sílice

(Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) de isopropanol y Poliol 6 y subsiguiente separación del solvente por destilación (como se describe en WO 2010/043530 A1).

Poliol de sílice 7: dispersión de sílice al 10% en Poliol 7, producida mediante adición a un sol acuoso de sílice

(Levasil® 200E/20% de H.C. Starck GmbH & Co KG, Leverkusen, Alemania, diámetro de partícula basado en el método BET: 15 nm, pH 2,5, concentración de dióxido de silicio: 20 % en peso) de isopropanol y Poliol 7, subsiguiente separación del solvente por destilación, y adición a la dispersión de isobutiltrietoxisilano (de Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Alemania) (como se describe en WO 2010/043530 A1).

Levasil® 200E/20% es una solución acuosa dispersocoloidal al 20% de dióxido de silicio amorfo (SiO_2) de la compañía H.C. Starck GmbH & Co. KG.

Aerosil® R 8200 es un ácido silícico pirógeno, hidrófobo, de estructura modificada, con postratamiento con hexametildisilazano, de la compañía Evonik Degussa GmbH.

Aerosil® 200 es un ácido silícico pirógeno hidrofílico de la compañía Evonik Degussa GmbH.

Luran® VLN es un copolímero de estireno-acrilonitrilo.

La distribución de tamaño de partículas fue medida con un Malvern Mastersizer. Los valores individuales significan:

D10: 10% del volumen total de las partículas tiene un diámetro que es inferior al valor indicado

D50: 50% del volumen total de las partículas tiene un diámetro que es inferior al valor indicado

D90: 90% del volumen total de las partículas tiene un diámetro que es inferior al valor indicado (medición de la distribución de tamaño de partícula): Mastersizer 2000 (principio de la dispersión estática de luz); las muestras fueron diluidas con isopropanol hasta la concentración necesaria para la medición.

Ejemplo 1: Producción de la dispersión 1

Se colocaron previamente 402,3 g de Poliol 1 y 37,5 g de Poliol de sílice 1 en un autoclave con agitación y se calentó a 110°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 175 g de acrilonitrilo, 350 g de estireno, 5,5 g de dodecanotiol, 2,6 g de Vazo® 64 y 37,5 g de del Poliol de sílice 1 disueltos en 429,4 g de Poliol 1. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 15 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 3707 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,792 µm, D50 = 1,005 µm y D90 = 1,250 µm.

Ejemplo 2: Producción de la dispersión 2

Se colocaron previamente 363,5 g de Poliol 1 y 60 g de Poliol de sílice 1 en un autoclave con agitación y se calentó a 100°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 300 g de acrilonitrilo, 3,2 g de dodecanotiol, 3 g de Vazo® 64 y 60 g de del Poliol de sílice 1 disueltos en 389,4 g de Poliol 1. Después de un tiempo de reacción de 30 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 15 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 16509 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042.

El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,783 µm, D50 = 2,675 µm y D90 = 7,340 µm.

Ejemplo 3: Producción de la dispersión 3

Se colocaron previamente 262,2 g de 1,4-butanodiol y 50 g de Silica-B14 en un autoclave con agitación y se calentó a 100°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 116,7 g de acrilonitrilo, 233,3 g de estireno, 3,5 g de dodecanotiol, 3,5 g de Vazo® 64 y 50 g de Silica-B14 disueltos en 280,9 g de 1,4-butanodiol. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 50 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 111 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 1,463 µm, D50 = 4,228 µm y D90 = 8,547 µm.

Ejemplo 4: Producción de la dispersión 4

Se colocaron previamente 374,7 g de MEG y 50 g de Silica-MEG en un autoclave con agitación y se calentó a 90°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 150 g de acrilonitrilo, 1,6 g de dodecanotiol, 1,5 g de Vazo® 64 y 50 g de Silica-MEG disueltos en 399,7 g de MEG. Después de un tiempo de reacción de 60 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 50 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 722 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 2,470 µm, D50 = 7,437 µm y D90 = 11,801 µm.

Ejemplo 5: Producción de la dispersión 5

Se colocó previamente una mezcla de 103,8 g de Poliol 6, 150 g de Poliol de sílice 6, 20 g de acrilonitrilo, 40 g de estireno, 0,6 g de dodecanotiol y 0,6 g de Vazo® 64 en un autoclave con agitación, se calentó a 80°C y se agitó por 4 horas. A continuación se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 15 mbar y 120°C. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 1018 mPas a 60°C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,875 µm, D50 = 2,673 µm y D90 = 4,950 µm.

Ejemplo 6: Producción de la dispersión 6

Se colocó previamente una mezcla de 223,8 g de Poliol 7, 75 g de Levasil® 200E/20%, 20 g de acrilonitrilo, 40 g de estireno, 0,6 g de dodecanotiol y 0,6 g de Vazo® 64 en un autoclave con agitación, se calentó a 80°C y se agitó por 4 horas. A continuación se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 15 mbar y 120°C. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 9095 mPas a 25°C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,470 µm, D50 = 0,985 µm y D90 = 7,547 µm.

Ejemplo 7: Producción de la dispersión 7

Se colocaron previamente 8,7 g de Poliol 7 y 300,0 g de Poliol de sílice 7 al 10% en un autoclave con agitación y se calentó a 125°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 290,6 g de estireno, 145,3 g de acrilonitrilo, 4,6 g de dodecanotiol y 2,0 g de Vazo® 64 disueltos en 278,8 g de Poliol 7. Después de un tiempo de reacción de 10 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 10 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 8876 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,358, D50 = 0,746 µm y D90 = 4,568 µm.

Ejemplo 8: Producción de la dispersión 8

Se colocó previamente una mezcla de 223,8 g de Poliol 8, 75 g de Levasil® 200E/20%, 20 g de acrilonitrilo, 40 g de estireno, 0,6 g de dodecanotiol y 0,6 g de Vazo® 64 en un autoclave con agitación, se calentó a 80°C y se agitó por 4 horas. A continuación se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 15 mbar y 120°C. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 3707 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,792 µm, D50 = 1,005 µm y D90 = 1,250 µm.

Ejemplo 9: Producción de la dispersión 9

Se colocó previamente una mezcla de 408,5 g de Poliol 5, 15 g de Aerosil® R 8200, 75 g de acrilonitrilo, 0,75 g de dodecanotiol y 0,75 g de Vazo® 64 en un autoclave con agitación, se calentó a 80°C y se agitó por 4 horas. A continuación se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 15 mbar y 120°C. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 2058 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042.

Ejemplo 10: Producción de la dispersión 10

Se colocó previamente una mezcla de 383 g de Poliol 5, 15 g de Aerosil® 200, 33,3 g de acrilonitrilo, 66,7 g de estireno, 1 g de dodecanotiol y 1 g de Vazo® 64 en un autoclave con agitación, se calentó a 80°C y se agitó por 4 horas. A continuación se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 15 mbar y 120°C. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 1722 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042.

Ejemplo 11: Producción de la dispersión 11

Se colocaron previamente 319,2 g de Poliol 2 y 166,7 g de Poliol de sílice 2 en un autoclave con agitación y se calentó a 110°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 66,7 g de acrilonitrilo, 133,3 g de estireno, 2,0 g de dodecanotiol, 2,0 g de Vazo® 64 disueltos en 310,1 g de Poliol 2. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 7 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 1668 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,602 µm, D50 = 0,896 µm y D90 = 1,313 µm.

Ejemplo 12: Producción de la dispersión 12

Se colocaron previamente 280,5 g de Poliol 2 y 250 g de Poliol de sílice 2 en un autoclave con agitación y se calentó a 110°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 200 g de acrilonitrilo, 400 g de estireno, 6,0 g de dodecanotiol, 6,0 g de Vazo® 64 disueltos en 357,5 g de Poliol 2. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 16 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 6982 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,959 µm, D50 = 1,300 µm y D90 = 1,721 µm.

Ejemplo 13: Producción de la dispersión 13

Se colocaron previamente 609,4 g de Poliol 2, 133,3 g de Poliol de sílice 2 y 40 g de macrómero 1 en un autoclave con agitación y se calentó a 110°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 200 g de acrilonitrilo, 200 g de estireno, 4,0 g de dodecanotiol, 4,0 g de Vazo® 64 y 20 g de macrómero 1 disueltos en 789,3 g de Poliol 2. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 7 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 2370 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,254 µm, D50 = 0,332 µm y D90 = 0,88 µm.

Ejemplo 14: Producción de la dispersión 14

Se colocaron previamente 189,5 g de Poliol 2, 666,7 g de Poliol de sílice 2 y 20 g de macrómero 1 en un autoclave con agitación y se calentó a 110°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 100 g de acrilonitrilo, 100 g de estireno, 2,0 g de dodecanotiol, 2,0 g de Vazo® 64 y 10 g de macrómero 1 disueltos en 909,8 g de Poliol 2. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 7 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 1377 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,245 µm, D50 = 0,315 µm y D90 = 0,431 µm.

Ejemplo 15: Producción de la dispersión 15

Se colocaron previamente 310,5 g de Poliol 2, 333,3 g de Poliol de sílice 2 y 40 g de macrómero 1 en un autoclave con agitación y se calentó a 110°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 200 g de acrilonitrilo, 400 g de estireno, 6,0 g de dodecanotiol, 6,0 g de Vazo® 64 y 20 g de macrómero 1 disueltos en 684,2 g de Poliol 2. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 7 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 6118 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,397 µm, D50 = 0,547 µm y D90 = 0,955 µm.

Ejemplo 16: Producción de la dispersión 16

En un reactor que está equipado con un agitador de varias alas, se colocaron previamente 90 g de Poliol 2 así como 15 g de Poliol de sílice 2 y 45 g de Luran® VLN. Se limpió el reactor con nitrógeno y después se calentó la mezcla a 210 °C. Después de alcanzar la temperatura se ajustó la velocidad del agitador a 900 min^{-1} y se agitó por 30 minutos. A continuación se enfrió el producto a 35 °C y se empacó. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 1980 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,650 µm, D50 = 2,538 µm y D90 = 7,760 µm.

Ejemplo 17: Producción de la dispersión 17

Se colocaron previamente 631,4 g de Poliol 4 y 266,7 g de Poliol de sílice 4 en un autoclave con agitación y se calentó a 110°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 125,0 g de acrilonitrilo, 125,0 g de estireno, 2,4 g de dodecanotiol, 2,4 g de Vazo® 64 y 1347,2 g de Poliol 4. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 8 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 2889 mPas a 25 °C, determinada según

ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,141 µm, D50 = 0,284 µm y D90 = 1,486 µm.

Ejemplo 18: Producción de la dispersión 18

Se colocaron previamente 696,4 g de Poliol 3, 333,3 g de Poliol de sílice 3, 179,5 g de Poliol 14 y 25,2 g de macrómero 1 en un autoclave con agitación y se calentó a 110°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 333,3 g de acrilonitrilo, 666,7 g de estireno, 10,5 g de dodecanotiol, 4,6 g de Vazo® 64 y 23,2 g de macrómero 1 disueltos en 456,77 g de Poliol 3. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos se liberó el producto del monómero residual mediante aplicación de un vacío a 6 mbar. Se obtuvo un poliol de polímero, que exhibía una viscosidad de 7408 mPas a 25 °C, determinada según ASTM D7042. El resultado de la distribución de tamaño de partícula: D10 = 0,440 µm, D50 = 1,299 µm y D90 = 5,453 µm.

Ejemplo 19: Ejemplo de comparación para el Ejemplo 3

Se colocaron previamente 262,2 g de 1,4-butanodiol y 35 g de macrómero 1 en un autoclave con agitación y se calentó a 100°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 116,7 g de acrilonitrilo, 233,3 g de estireno, 3,5 g de dodecanotiol, y 3,5 g de Vazo® 64 disueltos en 280,9 g de 1,4-butanodiol. Ya durante la reacción ocurre la separación de fases para el Poliol/SAN y deposición del polímero SAN sobre el agitador. No se pudo producir una dispersión estable.

Ejemplo 20: Ejemplo de comparación para el Ejemplo 3

Se colocaron previamente 262,2 g de 1,4-butanodiol en un autoclave con agitación y se calentó a 100°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 116,7 g de acrilonitrilo, 233,3 g de estireno, 3,5 g de dodecanotiol, y 3,5 g de Vazo® 64 disueltos en 280,9 g de 1,4-butanodiol. Ya durante la reacción ocurre la separación de fases para Poliol/SAN y deposición del polímero SAN sobre el agitador. No se pudo producir una dispersión estable.

Ejemplo 21: Ejemplo de comparación para el Ejemplo 4

Se colocaron previamente 374,7 g de MEG y 35 g de macrómero 1 en un autoclave con agitación y se calentó a 90°C. A continuación se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de 150 minutos 150 g de acrilonitrilo, 1,6 g de dodecanotiol y 1,5 g de Vazo® 64 disueltos en 399,7 g de MEG. Ya durante la reacción ocurrió la separación de fases para Poliol/SAN y deposición del polímero SAN sobre el agitador. No se pudo producir una dispersión estable.

PU1. Empleo de dispersiones de acuerdo con la invención para la producción de espumas de poliuretano

La producción de muestras para la prueba mecánica fue realizada con métodos comunes en la industria de los poliuretanos. El isocianato fue añadido a la mezcla de dispersión y otros componentes de la formulación de poliuretano, bien mezclados y homogenizados. Las formulaciones fueron depositadas en un molde abierto, se dejaron reaccionar y se curaron a temperatura ambiente. De modo correspondiente a los métodos estándar de prueba, se determinaron las propiedades mecánicas en los cuerpos de prueba, los cuales habían sido cortados en el centro del bloque de espuma. Al respecto, se determinaron los valores de la siguiente manera: dureza a la deformación según DIN EN ISO 3386, ajuste de compresión según DIN EN ISO 1856, resistencia a la extensión y elongación de ruptura según DIN EN ISO 1798, resiliencia al rebote según DIN EN ISO 8307, resistencia al desgarre progresivo según DIN ISO 34-1, B(b).

Ejemplo A1:

Producción de una espuma flexible que contiene Poliol 10 (ejemplo de referencia)

A 349,1 g de Poliol 9 y 116,4 g de Poliol 10 se añadieron 4,65 g de un surfactante de silicona (Tegostab® B4900), 0,84 g de una solución al 33 % en peso de 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano en DPG (Dabco® 33LV), 0,28 g de una solución al 70 % en peso de bis(N,N-dimetilaminoetil)éter en DPG (Niax® A1) y 11.2 g de agua. La mezcla obtenida fue mezclada con un agitador de laboratorio y entonces se dejó por 30 minutos a temperatura ambiente. Se agregaron 0,84 g de octoato de estaño (II) (Kosmos® 29), se agitó brevemente la mezcla, y se añadieron 166,7 g de Lupranat® T 80 A (una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI en una relación de 80/20 con un valor NCO de 48,2%). Después de una agitación por 10 segundos con un agitador de laboratorio a 1500 rpm, se depositó la mezcla en un molde abierto, se dejó reaccionar y se dejó curar a temperatura ambiente, en donde se obtuvo un bloque de espuma de 11 L. Después del curado total a temperatura ambiente por un periodo de tiempo de 24 horas se retiró del molde la espuma, y se determinaron las propiedades mecánicas.

Ejemplo A2: producción de una espuma flexible que contiene dispersión 18

A 349,1 g de Poliol 9 y 116,4g de dispersión 18 se añadieron 4,65 g de un surfactante de silicona (Tegostab® B4900), 0,84 g de una solución al 33 % en peso de 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano en DPG (Dabco® 33LV), 0,28 g de una solución al 70 % en peso de bis(N,N-dimetilaminoetil)éter en DPG (Niax® A1) y 11.2 g de agua. La mezcla obtenida fue mezclada con un agitador de laboratorio y entonces se dejó por 30 minutos a temperatura ambiente. Se agregaron 0,84 g de octoato de estaño (II) (Kosmos® 29), se agitó brevemente la mezcla, y se añadieron 166,7 g de Lupranat® T 80 A (una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI en una relación de 80/20 con un valor NCO de 48,2%). Después de una agitación por 10 segundos con un agitador de laboratorio a 1500 rpm, se depositó la mezcla en un molde abierto, se dejó reaccionar y se dejó curar a temperatura ambiente, en donde se obtuvo un bloque de espuma de 11 L. Después del curado total a temperatura ambiente por un periodo de tiempo de 24 horas se retiró del molde la espuma, y se determinaron las propiedades mecánicas.

Como puede tomarse de la tabla 1, mediante adición de la dispersión 18 mejoran las propiedades mecánicas.

Tabla 1:

	Unidad	Ejemplo A1	Ejemplo A2
Tiempo de inicio	s	12	13
Tiempo de fraguado	s	92	112
Tiempo de soplado	s	126	150
Densidad	kg/m^3	38,7	40,2
Dureza a la deformación a 40%	Deformación kPa	6,4	6,0
Ajuste de compresión 50 %	%	2,9	2,7
Resistencia a la extensión	kPa	73	82
Elongación de ruptura	%	75	89
Resiliencia al rebote	%	40	41
Resistencia al desgarre progresivo	N/mm	0,53	0,76

PU2. Uso de dispersiones de acuerdo con la invención para la producción de elastómeros de poliuretano

La producción de muestras para la prueba mecánica fue ejecutada con métodos comunes en la industria los poliuretanos. Al respecto, los valores fueron determinados del siguiente modo: densidad según DIN EN ISO 1183-1A, dureza Shore A según DIN 53505, resistencia a la extensión y elongación de ruptura según DIN 53504, resistencia al desgarre progresivo según DIN ISO 34-1, B(b), abrasión según DIN ISO 4649.

Ejemplo B1: producción de elastómeros de poliuretano (ejemplo de referencia)

A 175,4 g de Poliol 4 y 7,05 g de 1,4-butanodiol se añadió una mezcla de 0,78 g de un surfactante que contenía silicona (Tegostab® B4113), 0,88 g de una solución al 33 % en peso de 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano en DPG (Dabco® 33LV) y 11,7 g de pasta de zeolita de K-Ca-Na. La mezcla obtenida fue mezclada en un mezclador de alta velocidad por 1 minuto y después se dejó por 30 minutos a temperatura ambiente. Se añadieron 54,1 g de un prepolímero MDI común en el comercio para elastómeros flexibles y espumas suaves conformadas, con un contenido de NCO de 23% (Lupranat® MP 102) (lo cual da como resultado un índice de isocianato de 105) y después de agitación por 1 minuto en un mezclador de alta velocidad se depositó en un molde abierto, se dejó reaccionar y se dejó curar a 50 °C hasta dar una placa con las dimensiones 200x150x6 mm. Se dejó recocer el material obtenido a 60 °C por 24 horas, y se determinaron las propiedades mecánicas en los correspondientes cuerpos de muestra, los cuales fueron extraídos por corte de la parte central de la placa.

Ejemplo B2: producción de un elastómero de poliuretano que contiene Poliol 11 (ejemplo de referencia)

A 140 g de Poliol 4, 40,2 g de Poliol 11 y 6,5 g de 1,4-butanodiol se añadió una mezcla de 0,72 g de un surfactante que contenía silicona (Tegostab® B4113), 0,81 g de una solución al 33 % en peso de 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano en DPG (Dabco® 33LV) y 10,9 g de pasta de zeolita de K-Ca-Na. La mezcla obtenida fue mezclada en un mezclador de alta velocidad por 1 minuto y después se dejó por 30 minutos a temperatura ambiente. Se añadieron 50,8 g de prepolímero MDI común en el comercio para elastómeros flexibles y espumas suaves conformadas, con un contenido de NCO de 23% (Lupranat® MP 102) (lo cual da como resultado un índice de isocianato de 105) y después de agitación por 1 minuto en un mezclador de alta velocidad se depositó en un molde abierto, se dejó reaccionar y se dejó curar a 50 °C hasta dar una placa con las dimensiones 200x150x6 mm. Se dejó recocer el

material obtenido a 60 °C por 24 horas, y se determinaron las propiedades mecánicas en los correspondientes cuerpos de muestra, los cuales fueron extraídos por corte de la parte central de la placa.

Ejemplo B3: producción de un elastómero de poliuretano que contiene nanopartículas de dióxido de silicio (ejemplo de referencia)

Se mezclaron 27,5 g de dispersión de Poliol de sílice 4, 149,2 g de Poliol 4 y 6,9 g de 1,4-butanodiol y a esta mezcla se añadieron 0,77 g de un surfactante que contenía silicona (Tegostab® B4113), 0,87 g de una solución al 33 % en peso de 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano en DPG (Dabco® 33LV) y 11,5 g de pasta de zeolita de K-Ca-Na. Se homogeneizó la mezcla obtenida en un mezclador de alta velocidad por 1 minuto y entonces se dejó por 30 minutos a temperatura ambiente. Se agregaron 53,2 g de Lupranat® MP 102 (lo cual dio como resultado un índice de isocianato de 105) y después de agitar por 1 minuto en un mezclador de alta velocidad, se depositó la mezcla en un molde abierto, se dejó reaccionar y se dejó curar a 50 °C hasta dar placas con las dimensiones 200x150x6 mm. Se dejó recocer el material obtenido a 60 °C por 24 horas y se determinaron las propiedades mecánicas en los correspondientes cuerpos de prueba, los cuales fueron extraídos por corte de la parte central de la placa.

Ejemplo B4: producción de un elastómero de poliuretano contiene Dispersión 17

A 181,8 g de Dispersión 17 y 6,5 g de 1,4-butanodiol se añadió una mezcla de 0,72 g de un surfactante que contenía silicona (Tegostab® B4113), 0,81 g de una solución al 33 % en peso de 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano en DPG (Dabco® 33LV) y 10,8 g de pasta de zeolita de K-Ca-Na. Se mezcló la mezcla obtenida en un mezclador de alta velocidad por 1 minuto y entonces se dejó por 30 minutos a temperatura ambiente. Se añadieron 49,5 g de un prepolímero MDI común en el comercio para elastómeros flexibles y espumas suaves conformadas, con un contenido de NCO de 23% (Lupranat® MP 102) y después de agitar por 1 minuto en un mezclador de alta velocidad se depositó en un molde abierto, se dejó reaccionar y curar a 50 °C hasta dar una placa con las dimensiones 200x150x6 mm. Se dejó recocer el material obtenido a 60 °C por 24 horas, y se determinaron las propiedades mecánicas en los correspondientes cuerpos de prueba, los cuales fueron extraídos por corte de la parte central de la placa.

Los resultados en la Tabla 2 muestran que en comparación con el ejemplo de referencia B1, la adición de poliol injerto estándar (B2) como también de nanopartículas de sílice (B3) da valores mecánicos mejorados. Los mejores valores mecánicos son obtenidos cuando se emplean dispersiones híbridas (B4), estas para aproximadamente la misma adición de aditivos orgánicos e inorgánicos de los Ejemplos B2 y B3.

Tabla 2:

	Ejemplo B1	Ejemplo B2	Ejemplo B3	Ejemplo B4
Tiempo abierto [min]	4,5	3,5	5	3,5
Densidad [g/cm^3]	1,092	1,090	1,098	1,097
Dureza Shore A	61	64	61	64
Resistencia a la extensión [MPa]	4	7	4	10
Elongación de rasgado [%]	220	290	230	360
Resistencia al desgarre progresivo [kN/m]	6	8	7	8
Abrasión [mm^3]	473	303	336	261

PU3. Empleo de dispersiones de acuerdo con la invención para la producción de elastómeros en espuma

La producción de muestras para el ensayo mecánico fue ejecutada con métodos comunes en la industria de los poliuretanos. Al respecto los valores fueron determinados de la siguiente forma: Resistencia a la extensión y Elongación de ruptura según DIN 53504, Resistencia al desgarre progresivo según DIN ISO 34-1, B(b), Resiliencia al rebote según DIN 53512.

Material de partida:

Isocianato 2: prepolímero de 50 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI puro), 2 partes en peso de MDI puro modificado con uretonimina, 46 partes en peso de un polioxipropileneterol lineal iniciado con propilenglicol (número OH 55 mg KOH/mg) y 2 partes en peso de tripropilenglicol.

Ejemplo C1: producción de un elastómero en espuma que contiene Dispersión 3

Se mezclaron hasta dar un componente de poliol 54,7 partes en peso de Poliol 12, 30 partes en peso de Poliol 13, 15 partes en peso de Dispersión 3, 2,6 partes en peso de monoetilenglicol, 0,3 partes en peso del estabilizante de espuma a base de silicona (Dabco® DC 193), 0,9 partes en peso de 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, 0,3 partes en peso de bis(2-dimetilaminopropil)metilamina (Policat® 77), 0,04 partes en peso de catalizador de organo-estaño (Fomrez® UL 28) y 0,62 partes en peso de agua. Se mezclaron mutuamente 100 partes en peso del componente de poliol con una temperatura de 45°C y 98 partes en peso de Isocianato 2 con una temperatura de 25°C por medio de un agitador Vollrath. Esta mezcla fue añadida a un molde de aluminio recocido a 45°C (200x200x10 mm), el molde fue cerrado y la espuma de poliuretano así producida se retiró el molde después de 5 minutos. Las propiedades mecánicas de las muestras producidas fueron determinadas después de 24 horas de almacenamiento y se listan en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	C1
Densidad [g/L]	473
Dureza [Shore A]	40
Resistencia a la extensión [MPa]	2,5
Elongación de ruptura [%]	266
Resistencia al desgarre progresivo [N/mm]	4,0
Resiliencia al rebote [%]	35

PU4. Empleo de las dispersiones de acuerdo con la invención para la producción de poliuretanos termoplásticos

La producción de muestras para el ensayo mecánico fue ejecutada con métodos comunes en la industria de los poliuretanos. Al respecto los valores fueron determinados de la siguiente forma: dureza Shore D según DIN 53505, resistencia a la extensión y alargamiento de ruptura según DIN 53504, resistencia al desgarre progresivo según DIN ISO 34-1, B(b), abrasión según DIN ISO 4649.

Ejemplo D1: Producción de un poliuretano termoplástico que contiene Dispersión 2

En un recipiente de reacción se pesaron 245 g de Poliol 1, 245 g de Dispersión 2, 96 g de 1,4-butanodiol y se calentó a 90°C. A continuación se añadieron bajo agitación 0,07 g de octoato de estaño (II) (Kosmos® 29) y a 80°C se añadieron 343,3 g de 4,4'-MDI (metilendifenildiisocianato, Luptanat® ME) y se agitó por el tiempo necesario hasta que la solución fue homogénea. A continuación se depositó la masa de reacción en una concha plana y se recoció a 125°C sobre una placa caliente por 10 min. Después de ello se recoció la corteza formada en un armario caliente por 15 h a 80°C. Después de la formación de gránulos en la placa de deposición, se procesaron estos en una máquina de moldeo por inyección hasta placas de inyección de 2 mm. El producto tenía una dureza de 57 Shore D, una resistencia a la extensión de 26 MPa, un alargamiento de ruptura de 420%, una resistencia al desgarre progresivo de 77 KN/m y una abrasión de 71 mm^3.

Tabla 4: Materiales de partida empleados en los ejemplos arriba mencionados

Nombre comercial	Productor
1,4-Butanodiol	BASF
Lupranat® MP 102	BASF
Lupranat® T 80 A	BASF
Luptanat® ME	BASF
Tegostab® B 4900	Evonik
Tegostab® B 4113	Evonik
Pasta de zeolita de K-Ca-Na	UOP
Dabco® 33 LV	Air products

Nombre comercial	Productor
Dabco® DC 193	Air products
Policat® 77	Air products
Niax® A1	Momentive
Fomrez® UL 28	Momentive
Kosmos® 29	Evonik

REIVINDICACIONES

1. Dispersión, que incluye una fase continua (C) y una fase sólida a 20 °C, la cual está dispersa en la fase continua, en donde la fase continua (C) contiene al menos un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos, y la fase sólida contiene al menos un material de relleno, en donde el material de relleno es un material híbrido, el cual incluye en cada caso por lo menos un polímero orgánico (P) y por lo menos una partícula inorgánica, y, en donde la por lo menos una partícula inorgánica exhibe un diámetro promedio máximo de la partícula primaria, de máximo 5 µm, en donde por lo menos una, preferiblemente todas, las dimensiones de la partícula inorgánica están en el rango de 1-100 nm.

2. Dispersión según la reivindicación 1, en donde el compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos es elegido de entre el grupo que contiene polieterpolioles, agentes de alargamiento de cadena, poliesterpolioles, polieter-poliester-polioles, policarbonato-polioles, polieteraminas y mezclas de ellos.

3. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos es un polieterpoliol.

4. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos es un polieterpoliol con un peso molecular (Mn) de 200 - 12000 g/mol y/o un número OH de 10 - 1000 mg KOH/g y/o una funcionalidad del iniciador de poliol de 2 - 8.

5. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero orgánico (P) es elegido de entre el grupo que consiste en poliestireno, poli-(estireno-co-acrilonitrilo), poliacrilonitrilo, poliacrilato, polimetacrilato, poliolefina, poliéster, poliamida, cloruro de polivinilo, polietilentereftalato, poliisobutileno, polietilenglicol, polivinilacetato o mezclas de ellos.

6. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la partícula inorgánica es elegida de entre el grupo de los materiales de silicatos, óxidos metálicos, carbonatos metálicos, sales inorgánicas, pigmentos inorgánicos, carbón y mezclas de ellos.

7. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la partícula inorgánica es un silicato, preferiblemente sol de sílice.

8. Método para la producción de una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 7, que incluye las etapas:

a) calentamiento de una mezcla (I) que contiene al menos un polímero que puede fundir (P), al menos una fase continua (C) y al menos una partícula inorgánica y opcionalmente otros componentes,

b) mezcla, de modo que al menos un polímero que puede fundir está presente en la mezcla (I) en estado fundido, preferiblemente en forma de gotas finamente distribuidas,

c) enfriamiento de la mezcla (I).

9. Método para la producción de una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde por lo menos un monómero etilénicamente insaturado (A) forma polímero por radicales en una fase continua (C), en presencia de por lo menos una partícula inorgánica, por adición de un moderador de reacción, un iniciador de radicales, y opcionalmente otros componentes.

10. Método para la producción de una dispersión según la reivindicación 9, en donde los monómeros etilénicamente insaturados (A) son elegidos de entre el grupo que contiene estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, acrilamida, ácido (met)acrílico, éster de ácido (met)acrílico, hidroxialquil(met)acrilatos, viniléter, aliléter, divinilbenceno, o mezclas de ellos.

11. Método para la producción de una dispersión según una de las reivindicaciones 9 a 10, en donde la fase continua (C) contiene al menos un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos, y el compuesto es elegido de entre los grupos indicados en la reivindicación 3.

12. Método para la producción de una dispersión según la reivindicación 11, en donde el compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno Zerewitinoff activos es un polieterpoliol.

13. Método para la producción de una dispersión según una de las reivindicaciones 10 a 12, en donde el moderador de reacción es elegido de entre el grupo consistente en alcoholes, alquilmercaptanos monofuncionales y mezclas de

ellos, y/o el iniciador por radicales es elegido de entre el grupo consistente en compuestos de peróxido o azo y mezcla de ellos.

14. Uso de una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la producción de poliuretanos, o como materia prima de laca para la industria automotriz, como materia prima de dispersión para pintura de edificios, agentes sellantes, cemento, papel, textiles, materias primas para adhesivos, como aditivos para combustibles o recubrimiento de techos, para pulir superficies o para el uso en sistemas epoxi.

15. Método para la producción de poliuretanos, preferiblemente de poliuretanos compactos o en forma de espuma, en donde reacciona por lo menos una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 7 con por lo menos un poliisocianato.