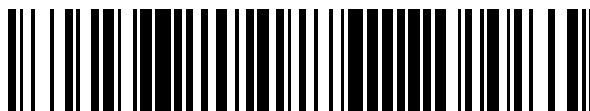


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 107**

51 Int. Cl.:

A61Q 19/00	(2006.01)	C08L 75/08	(2006.01)
A61K 8/87	(2006.01)		
C08G 18/73	(2006.01)		
C08G 18/24	(2006.01)		
C11D 3/37	(2006.01)		
C08L 75/04	(2006.01)		
C08G 18/48	(2006.01)		
C08G 18/28	(2006.01)		
C09D 7/00	(2006.01)		
C08G 18/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2009 PCT/EP2009/055439**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2009 WO09135856**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2009 E 09742074 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2274355**

54 Título: **Espesante de poliuretano**

30 Prioridad:

06.05.2008 EP 08155673

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

01.08.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**TÜRK, HOLGER y
WENDEL, VOLKER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 628 107 T3

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

DESCRIPCIÓN

Espesante de poliuretano

La presente invención se relaciona con poliuretanos (PU), así como mezclas de tales poliuretanos PU conformes a la invención, procedimientos para la producción de PU, el empleo de PU para la producción de preparaciones que contengan agua y preparaciones que contengan poliuretanos PU. La invención se relaciona particularmente con poliuretano (PU) dispersable en agua, elaborado en presencia de por lo menos un carboxilato de zinc o al menos un alcoholato de titanio o mezclas de los mismos, con una cadena principal esencialmente lineal constituida por secciones hidrófilas e hidrófobas alternantes, donde

a. ambas secciones extremas (T) son hidrófobas, y por lo menos una de ambas secciones extremas hidrófobas T es un radical alquílico ramificado;

b. con cada sección T limita directamente una sección hidrófila (S),

c. con cada sección S limita directamente por lo menos una sección hidrófoba (D) por al menos un lado, y

d. donde por lo menos hay una sección hidrófila (P) contenida, donde al menos una sección hidrófoba D separa dos secciones P, en si hubiera más de una sección P contenida,

y el poliuretano comprende por lo menos tres secciones hidrófilas, y la relación de los pesos moleculares de cada una de las secciones hidrófilas S respecto del peso molecular de cada sección hidrófila P de asciende a 1 a 1,4 a 1 a 140, las al menos dos secciones hidrófobas D son radicales diisocianato alifáticos y la por lo menos una sección hidrófila P es un radical poliéter con un peso molecular medio en número de por lo menos 1500 g/mol, o una mezcla de diferentes poliuretanos PU como los antes descritos. La presente invención comprende además combinaciones de las formas de ejecución mencionadas en lo sucesivo.

Los poliuretanos son polímeros, que pueden fabricarse por ejemplo mediante reacción de alcoholes (por ejemplo, dioles) con diisocianatos. Desde hace décadas se usan estos compuestos en la industria de la impresión. Correspondientemente a la selección de los materiales de partida y de la relación estequiométrica de los materiales de partida, se obtienen poliuretanos con propiedades físico-químicas muy diversas. Los poliuretanos PU conformes a la invención son polímeros, que se producen mediante reacción de alcoholatos de alcohol y/o polieterpolioles con isocianatos o poliisocianatos, y se denominan en lo sucesivo también polieteruretanos.

Los espesantes se emplean a gran escala para el aumento de la viscosidad de las preparaciones acuosas, por ejemplo, en los sectores de la cosmética, alimentación humana y animal, farmacia y para detergentes, pinturas y lacas. Entre otros se conocen también los poliuretanos como espesantes.

Por ejemplo, las disoluciones o dispersiones de poliuretano en fase acuosa diluible en agua o principalmente acuosa son designadas por el experto como espesante HEUR (el acrónimo HEUR deriva de "hydrofobically modified etilene oxide uretan copolimer": copolímero de uretano-óxido de etileno hidrófobamente modificado), y se utiliza ya desde hace tiempo en los campos de aplicación más diversos para el espesamiento de pinturas de emulsión basadas en agua. Como principio activo para el efecto espesante de los espesantes HEUR se acepta que los segmentos de polietilenglicol aseguran la tolerancia al agua y los segmentos hidrófobos preparan, a través de una asociación entre sí, así como con partículas de ligante dispersas de la pintura de emulsión a espesar, en esta una asociación de moléculas tridimensional generadora de viscosidad.

El empleo de los espesantes conocidos está, sin embargo, en función de la preparación a espesar, vinculado a inconvenientes. Así el efecto espesante y la estabilidad salina de los espesantes puede no ser satisfactorios y su incorporación en la preparación a espesar verse dificultada. Se sabe, por ejemplo, que muchos espesantes, como por ejemplo ácidos poliacrílicos reticulados (modificados hidrófobamente) en estado neutralizado o también espesantes que contengan poliuretano, reaccionan de manera muy sensible a la sal o tensoactivo o a una mezcla de los mismos. La adición de sal puede conducir a una reducción abrupta y drástica de la viscosidad. Por eso, es por ejemplo raro emplear estos polímeros en formulaciones de champú como donante de viscosidad. Debido a las concentraciones de sal allí presentes (tensoactivos, mezclas de tensoactivos, NaCl como impureza en tensoactivos) puede no provocarse ninguna elevación significativa de la viscosidad. En caso de presencia de auxiliares catiónicos puede suceder una formación de complejos y precipitación. También en el ámbito de las preparaciones cosméticas se utilizan espesantes. Evidentemente no se conoce para las preparaciones cosméticas actualmente ningún espesante salinamente estable, que con buena potencia espesante en presencia de sal conduzca también a preparaciones con buena textura y sensación agradable en la piel. La compatibilidad con otros numerosos auxiliares, particularmente con sales y tensoactivos, y también la adaptabilidad del propio espesante, así como de los demás auxiliares, deberían aplicarse. Aparte de esto, las preparaciones espesadas, también en caso de almacenamiento a largo plazo y de modificaciones de la temperatura y del pH, tienen que tener una reología invariable y calidad física y

química. Por último, estos espesantes deberían prepararse aún económicamente y sin una contaminación ambiental perceptible.

Los documentos US 4 079 028 y US 4 155 892 revelan entre otros espesantes de poliuretano lineales. La producción de estos espesantes de poliuretano se lleva a cabo en presencia de catalizadores de polimerización.

5 La EP 1 584 331-A y la EP 1 013 264 B revelan espesantes de poliuretano para preparaciones cosméticas. Estas se elaboran en un procedimiento de un paso mediante reacción en sustancia a partir de polioliol, poliisocianato y alcohol graso, que si se desea puede estar etoxilado. La viscosidad de una preparación, que contenga estos espesantes, no varía, según los documentos citados, cuando la concentración de sal en la preparación varíe.

10 La WO 2006/1 002 813 A muestra espesantes de poliuretano para diversas aplicaciones en medios acuosos. Estos espesantes se elaboran a partir de polioles hidrófilos con por lo menos dos grupos hidroxílicos, uno o más compuestos hidrófobos por ejemplo alcoholes de cadena larga y al menos isocianatos bifuncionales. Además, se utiliza un exceso de grupos NCO. El catalizador usado en la producción puede contener estaño, contener zinc o ser una amina.

15 La EP 0 725 097 B muestra espesantes de poliuretano, en cuya producción se transforma poliéter, producido mediante alcoxilación de alcoholes o alquiflenoles, con poliisocianatos, donde la relación de NCO a equivalentes OH se encuentra en el rango de 0,9:1 a 1,2:1. Estos espesantes se proponen para la aplicación en el rango de bajas fuerzas de corte por ejemplo para el desarrollo de pinturas de emulsión acuosas.

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar nuevos poliuretanos, que deberían ser dispersables en agua. Otro objeto de la presente invención es proporcionar nuevos espesantes para preparaciones conteniendo agua. Otro objeto más de la presente invención es proporcionar nuevos espesantes para preparaciones conteniendo agua, por ejemplo, para preparaciones cosméticas, que conduzcan a viscosidades lo más altas posible. Por otra parte, deberían descubrirse espesantes que, en presencia de sal, generen viscosidades estables o hasta aumentadas en las preparaciones que contengan agua. Objeto es además la provisión de espesantes de poliuretano con las propiedades descritas, que estén además libres de estaño, pues esto es deseable para las aplicaciones cosméticas.

25 Otro objeto que se plantea además es proporcionar un procedimiento para la producción de poliuretanos dispersables en agua, en el que se produzcan moléculas estructuradas lo más uniformemente posible y se reduzcan los subproductos no deseados o reacciones de reticulación no deseadas, aunque el procedimiento opere sin los catalizadores corrientes conteniendo estaño en la química del poliuretano. Además, debería proporcionarse para poliuretanos dispersables en agua un procedimiento de producción, en el que solamente se utilicen componentes isocianato alifáticos. Además, debería proporcionarse para poliuretanos dispersables en agua un procedimiento de producción, en el que se empleen concentraciones de isocianatos lo más bajas posible.

30

35 Los poliuretanos PU dispersables en agua de la presente invención, los procedimientos conformes a la invención para su producción, el empleo conforme a la invención de los mismos poliuretanos en preparaciones que contengan agua y preparaciones que contengan agua, que contengan los poliuretanos conformes a la invención, representan soluciones de los objetos antes descritos.

40 Conforme a la invención, los poliuretanos son dispersables en agua. Conforme a la invención, esto comprende que pueden también emulsionar en agua o disolverse completamente o parcialmente en agua. Los poliuretanos PU conformes a la invención presentan preferentemente la propiedad de que en una dispersión en agua a concentraciones entre 0,1 g/L y 10 g/L forman micelas con un tamaño medio de partícula menor o igual a 200 nm, particularmente menor o igual a 100 nm (determinable por medio de dispersión de luz dinámica como se describe a continuación). Por tanto, puede hablarse también de poliuretanos nanodispersables. La concentración crítica de sustancia para la formación de micelas, también llamada concentración micelar crítica (en inglés "Critical Micelle Concentration" CMC) es por consiguiente preferentemente menor que 0,1 g/L.

45 Los poliuretanos conformes a la invención presentan una cadena principal esencialmente lineal, es decir no tienen ningún o, en relación con la longitud total, pocos puntos de ramificación. Las ramificaciones de estos pueden estar contenidas en secciones hidrófobas y/o hidrófilas. Los poliuretanos PU conformes a la invención no son sin embargo poliuretanos en forma de estrella o reticulados. Estos poliuretanos y su producción se conocen del estado actual de la técnica y no son parte de esta invención.

50 Los poliuretanos conformes a la invención poseen preferentemente por molécula un número menor o igual a 4 ramificaciones, de manera especialmente preferente menor o igual a 3 ramificaciones por molécula. En un modo de operación especialmente preferente, los poliuretanos conformes a la invención no presentan fuera (de las secciones marginales T) ninguna ramificación. El experto conoce métodos para la determinación de las ramificaciones como por ejemplo a través de espectroscopia NMR.

La cadena principal de los poliuretanos conformes a la invención está constituida por secciones hidrófobas e hidrófilas alternantes, donde las secciones hidrófobas e hidrófilas, aunque se alternan en la secuencia, pueden ser sin embargo diferentes en su tamaño, longitud y naturaleza. Una sección hidrófila limita directamente por ambos lados con una sección hidrófoba. Estas secciones hidrófobas pueden ser independientemente unas respecto de otras diferentes o también idénticas. Cada sección puede ser de cadena corta o un radical oligomérico o polimérico.

Hidrófilas designa además aquellas secciones, que muestran una pronunciada interacción con el agua. Las secciones hidrófilas consisten generalmente en radicales de sustancias, que sean ellas mismas hidrófilas. Grupos hidrófilos típicos conocidos por el experto son los radicales poliéter no-iónicos. Los radicales poliéter preferidos contienen esencialmente radicales óxido de alquileo no ramificados. Los radicales poliéter pueden ser homoradicales óxido de alquileo, o mezclas de diferentes radicales óxido de alquileo. Estos diversos radicales óxido de alquileo pueden disponerse estadísticamente distribuidos en los radicales poliéter o encontrarse en forma de bloque.

Los radicales poliéter preferidos son los homo-radicales óxido de etileno o homo radicales óxido de propileno. Según otro modo de operación, los radicales poliéter contienen mezclas de radicales óxido de etileno y radicales óxido de propileno. Estos pueden disponerse estadísticamente distribuidos en los radicales poliéter o encontrarse en forma de bloque. A un modo de operación especialmente preferente pertenecen los radicales poliéter, que tengan por lo menos un 50 % en peso de radicales óxido de etileno, por ejemplo, radicales poliéter, que tengan más del 50 % en peso de radicales óxido de etileno y como otros radicales óxido de alquileo radicales óxido de propileno. De manera totalmente preferente, los radicales poliéter consisten en radicales óxido de etileno. La hidrofilia de una sustancia puede determinarse por ejemplo mediante una medición de la turbidez de una disolución acuosa.

Las secciones hidrófobas contenidas en los poliuretanos conformes a la invención se comportan en presencia de agua de manera opuesta a las secciones hidrófilas. Las secciones hidrófobas consisten generalmente en radicales de sustancias no miscibles o sólo muy mal con agua y prácticamente siempre lipófilas, es decir, se disuelven bien en disolventes apolares, grasas y aceites. Grupos hidrófobos típicos son, por ejemplo, los radicales hidrocarburo, particularmente los de cadena larga. Conforme a la invención se prefieren los radicales hidrocarburo no ramificados o poco ramificados. Según una de las formas de ejecución, los radicales hidrocarburo son no ramificados. Los alcoholes alifáticos de cadena larga, alcoholes aromáticos, así como diisocianatos alifáticos son ejemplos de sustancias hidrófobas, cuyos radicales pueden estar contenidos en las secciones hidrófobas de los poliuretanos conformes a la invención.

Una molécula, que tenga tanto secciones hidrófobas como también hidrófilas, se designa en general como molécula anfifílica. Como ejemplos cabe citar entre otros los fosfolípidos, emulgentes y tensoactivos. Una medida de la hidrofilia de un compuesto anfifílico lo representa el valor de HLB. El valor HLB (abreviatura inglesa para: hydrophilic-lipophilic-balance – equilibrio hidrofílico-lipofílico) describe la proporción hidrófila y lipófila de los tensoactivos principalmente no-iónicos y fue propuesta en el siglo 20 por W. C. Griffin (Griffin, W. C.: Clasificación de los agentes de superficie activa por el HLB - Classification of surface active agents by HLB, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949).

El valor del HLB puede calcularse del siguiente modo (véase Fórmula 1):

$$HLB = 20 * \left(1 - \frac{M_1}{M}\right) \quad (\text{Fórmula 1})$$

donde M_1 es la masa molar de la fracción hidrófoba de una molécula y M , la masa molar de toda la molécula. El factor 20 es un factor de escala seleccionado libremente por Griffin. Ello supone generalmente una escala de 1 a 20. Un valor de HLB de 1 apunta a un compuesto lipófilo, un compuesto químico con un valor de HLB de 20 tiene una alta proporción hidrófila.

Los poliuretanos conformes a la invención tienen preferentemente un valor de HLB según Griffin mayor o igual a 10, de manera especialmente preferente mayor o igual a 14, en una escala de 1 a 20.

Los poliuretanos conformes a la invención contienen por lo menos dos secciones hidrófobas extremas (T). Los poliuretanos PU conformes a la invención pueden ser ramificados en pequeña medida en el interior de la molécula (si se desea mediante el empleo de tri-o poliisocianatos en pequeñas proporciones), de forma que entonces pueda haber más de dos secciones hidrófobas extremas T contenidas. Los poliuretanos PU conformes a la invención son preferentemente no ramificados en el interior de la molécula y contienen dos secciones hidrófobas extremas T. Su marginalidad origina que sólo limiten directamente con otra sección de los poliuretanos conformes a la invención.

Las secciones extremas T pueden ser iguales o independientemente unos de otros diferentes.

Las secciones hidrófobas extremas T pueden ser ramificadas o no ramificadas, aunque por lo menos una de ambas secciones hidrófobas extremas T de los poliuretanos conformes a la invención PU es ramificada.

5 Las secciones hidrófobas extremas T contienen preferentemente una cadena de átomos de carbono. La longitud de cadena de las secciones T se encuentra preferentemente en el rango de 4 a 30 átomos de carbono, de manera especialmente preferente en el rango de 6 a 26 y de manera totalmente preferente en el rango de 8 a 20 átomos de carbono.

10 Estas secciones T pueden consistir por ejemplo en radicales aromáticos, pero también en radicales alquílicos. Así pueden las secciones T ser radicales alquílicos ramificados o no ramificados, o contenerlos. Preferentemente es por lo menos una sección T un radical alquílico ramificado. Ramificado significa, que a uno o también varios átomos de carbono del radical alquílico se unen ramificaciones. Habitualmente significa una ramificación de un alquilo que, además de los miembros de la cadena principal, uno o más átomos de carbono adicionales se combinan covalentemente en un punto o dos con un átomo de carbono de la cadena principal carbonada, y forman una cadena lateral. Las cadenas laterales pueden tener tamaños idénticos o diferentes. Las propias cadenas laterales son preferentemente radicales alquílicos o alquilénicos, de manera especialmente preferente radicales alquílicos, particularmente radicales alquílicos no ramificados.

20 En un modo de operación, las cadenas laterales de los radicales alquílicos presentan preferentemente una longitud de cadena de no más de 6 átomos de carbono. En otro modo de operación, las ramificaciones son preferentemente cadenas claramente menores que la cadena principal. Cada ramificación de las secciones T de los poliuretanos conformes a la invención tiene preferentemente como máximo una longitud de cadena, que corresponde a la mitad de la longitud de cadena de la cadena principal de esa sección T. De manera especialmente preferente, los radicales alquílicos ramificados son radicales iso- y/o neo-alquílicos. La longitud de cadena de la cadena principal de los radicales alquílicos, contenidos en las secciones T, se encuentra preferentemente en el rango de 4 a 30 átomos de carbono, por ejemplo radicales alquílicos de butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano, icosano, henicoso, docosano, tricosano, tetracosano, pentacosano, hexacosano, heptacosano, octacosano, nonacosano y/o triacontano. Los radicales alquílicos ramificados de estos alcanos se pueden utilizar. Así mismo puede haber también contenidos radicales de cicloalcanos o alquenos. De manera especialmente preferente, las secciones T contienen radicales alquílicos con un número de átomos de carbono en el rango de 6 a 26, por ejemplo radicales de hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano, icosano, henicoso, docosano, tricosano, tetracosano, pentacosano y/o hexacosano, y de manera totalmente preferente en el rango de 8 a 20 átomos de carbono, por ejemplo radicales de octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano y/o icosano. Los radicales alquílicos ramificados de estos alcanos se pueden usar de igual modo como también radicales de cicloalcanos o alquenos.

35 En un modo de operación preferente se utilizan como radicales alquílicos ramificados radicales de iso-alcanos. Se prefiere especialmente un radical C13-alquílico, particularmente un radical iso-C13 alquílico.

La introducción de las secciones T en los poliuretanos PU conformes a la invención puede realizarse de diversos modos, por ejemplo, como parte de alcoholes grasos etoxilados.

40 Conformes a la invención son también las mezclas de poliuretanos PU, cuyas secciones hidrófobas extremas T sean radicales alquílicos ramificados y no ramificados o sólo ramificados. Por ejemplo, también las mezclas, en las que haya poliuretanos PU conformes a la invención contenidos, que tengan secciones hidrófobas T extremas tanto ramificadas como también no ramificadas.

45 Directamente a continuación de cada sección T hay en los poliuretanos conformes a la invención una sección hidrófila (S). La sección S actúa manteniendo la distancia como así llamado espaciador S. Una cierta flexibilidad espacial de las secciones S es deseable. Las secciones hidrófilas son preferentemente no ramificadas. En los poliuretanos PU conformes a la invención, los espaciadores S pueden ser iguales o independientemente unos de otros diferentes. En un modo de operación, las secciones hidrófilas S son de diferente longitud y lineales.

50 En otro modo de operación preferido, las secciones S tienen una longitud de cadena de 5 a 100 átomos, preferentemente de 6 a 90 átomos y especialmente de 8 a 80 átomos, particularmente cadenas de 15 a 60 átomos. Las secciones S pueden contener radicales de óxidos de alquileo. Preferentemente se encuentra el número en el rango de 2 a 30 radicales óxido de alquileo, de manera especialmente preferente en el rango de 3 a 25 radicales óxido de alquileo y de manera totalmente preferente en el rango de 3 a 20 radicales óxido de alquileo.

Conforme a la invención, las por lo menos dos secciones hidrófilas S consisten preferentemente en radicales óxido de etileno. Las secciones hidrófilas S contienen en un modo de operación preferido radicales óxido de etileno, cuyo

número se encuentra en el rango de 2 a 30 radicales, de manera especialmente preferente en el rango de 3 a 25 radicales óxido de etileno y de manera totalmente preferente en el rango de 3 a 20 radicales.

5 También es posible una mezcla de radicales óxido de etileno y óxido de propileno o sólo óxido de propileno en las secciones S. Asimismo, las secciones S pueden contener radicales de óxidos de alquileo de cadena más larga, donde evidentemente se tiene que considerar que las secciones S tienen que ser en total hidrófilas (por ejemplo, mediante la correspondientemente alta proporción de óxido de etileno).

10 A cada sección hidrófila S le sigue directamente por al menos una cara por lo menos una sección hidrófoba (D). Además, puede haber una sección S contenida también en el interior de la molécula de los poliuretanos conformes a la invención. En este caso esta sección S no es como una sección S marginal con una sección D y una sección T, sino que está unida por al menos dos lados con secciones D. Una sección S está preferentemente unida en el interior de la molécula por ambos lados con una sección D. Para todas las secciones S marginales es válido que están directamente unidas con una sección T extrema.

15 Si una sección S debiera estar ramificada en pequeña medida, así podría estar directamente unida en dos o más puntos con secciones hidrófobas D. Preferentemente le sigue a cada espaciador hidrófilo lineal S por uno o dos lados una sección hidrófoba D.

En un modo de operación especialmente preferente, todas, es decir particularmente las dos secciones S, son no ramificadas, marginales, y están unidas con una sección T por un lado y una sección D por el otro lado.

20 Conforme a la invención, los poliuretanos contienen por lo menos dos secciones hidrófobas D. Las secciones hidrófobas D pueden ser iguales o independientemente unas de otras diferentes. Las secciones D pueden ser ramificadas con ramificaciones hidrófobas de cadena corta o no ramificadas. Las secciones D son preferentemente no ramificadas.

Las secciones D contienen preferentemente una cadena hidrófoba de átomos de carbono, cuya longitud se encuentra en el rango de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 16 átomos de carbono y particularmente en el rango de 4 a 12 átomos de carbono.

25 Las secciones D contienen preferentemente radicales diisocianato. De manera especialmente preferente, las secciones D contienen radicales de diisocianatos alifáticos. Así por ejemplo una sección hidrófoba D puede consistir en uno o varios radicales diisocianato alifáticos. Una sección D consiste preferentemente en de uno a diez radicales diisocianato alifáticos, de manera especialmente preferente en de uno hasta cinco radicales diisocianato alifáticos, de manera totalmente preferente contiene uno, dos o tres radicales diisocianato alifáticos.

30 Las secciones hidrófobas D pueden contener radicales diisocianato alifáticos con unidades alifáticas largas, medias o cortas.

En una de las formas de ejecución preferidas, las secciones D de los poliuretanos conformes a la invención son radicales diisocianato cicloalifáticos o alifáticos. De manera especialmente preferente, las secciones D son radicales diisocianato alifáticos.

35 Como diisocianatos alifáticos cabe citar ejemplarmente: 1,4-butilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, 1,10-decametilendiisocianato, 2-butil-2-etilpentametilendiisocianato, 2,4,4- o 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato y particularmente hexametilendiisocianato (HDI).

40 Como diisocianatos cicloalifáticos cabe citar ejemplarmente: isoforondiisocianato (IPDI), 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 4-metil-ciclohexan-1,3-diisocianato (H-TDI) y 1,3-bis-(isocianatometil)-ciclohexano. También los diisocianatos llamados H12-MDI o en inglés "saturated MDI", como por ejemplo 4,4'-metilen-bis-(ciclohexilisocianato) (denominado alternativamente también dicitlohexilmetan-4,4'-diisocianato) o 2,4'-metilenbis(ciclohexil)-diisocianato pueden estar contenidos como radicales en las secciones D de los poliuretanos PU conformes a la invención.

45 Claramente se pueden emplear mezclas de los diisocianatos antes indicados, para preparar mezclas de diferentes poliuretanos PU conformes a la invención.

Los poliuretanos conformes a la invención contienen por lo menos una sección hidrófila (P). Además, es válido que por lo menos una sección hidrófoba D sigue directamente a P por al menos una cara. Las secciones P de los poliuretanos conformes a la invención pueden ser iguales o diferentes independientemente unas de otras.

50 Si en un poliuretano conforme a la invención hay más de una sección P contenida, así habrá presente entre las secciones hidrófilas P por lo menos una sección hidrófoba D. Los poliuretanos conformes a la invención pueden

- 5 contener, en un modo de operación, entre dos secciones hidrófilas P una secuencia de secciones de la secuencia de sección hidrófoba D, entonces sección hidrófila S, después de nuevo sección hidrófoba D. Si en un poliuretano conforme a la invención hubiera por consiguiente más de una sección P contenida, así podrían tener en un caso tal las secciones en el interior de la molécula una secuencia de P-D-P o de P-D-S-D-P. Si debiera haber más de dos secciones P contenidas, así serían posibles ambas secuencias en una molécula. Preferentemente hay en una molécula de los poliuretanos conformes a la invención sólo una o dos secciones P contenidas.
- 10 Las secciones hidrófilas P son preferentemente radicales poliéter esencialmente lineales, por ejemplo, óxidos de polialquileno. Las secciones hidrófilas P son de manera especialmente preferente radicales de polieterdioles, particularmente de polietilenglicoles. La por lo menos una sección hidrófila P de los poliuretanos conformes a la invención está constituida preferentemente por óxido de polietileno.
- Conforme a la invención, los radicales poliéter esencialmente lineales, que forman las secciones P, tienen un peso molecular medio en número de por lo menos 1500 g/mol. Generalmente presentan las secciones P pesos moleculares de media magnitud, por ejemplo, hasta 20 000 g/mol.
- 15 En un modo de operación especialmente preferente, los radicales poliéter esencialmente lineales tienen pesos moleculares medios en número en el rango de 1500 g/mol a 12000 g/mol. De manera especialmente preferente, el peso molecular de las secciones P es menor o igual a 10000 g/mol y de manera particularmente preferente se halla en el rango de 4000 g/mol a 9000 g/mol. De manera totalmente preferente, los radicales poliéter lineales tienen pesos moleculares mayores o iguales a 6000 g/mol.
- 20 Todas las secciones hidrófilas de los poliuretanos conformes a la invención, es decir tanto las secciones S como también las secciones P, pueden ser radicales poliéter.
- En un modo de operación preferente, las secciones hidrófilas de los poliuretanos conformes a la invención consisten en
- unidades de óxido de polialquileno (secciones P) y
 - unidades de óxido de polietileno (secciones S).
- 25 En un modo de operación especialmente preferente de los PU conformes a la invención, todas las secciones P y S consisten en unidades de óxido de polietileno.
- La cadena principal de los poliuretanos conformes a la invención contiene esencialmente radicales de poliéteres y diisocianatos.
- 30 Los poliuretanos conformes a la invención contienen por lo menos tres secciones hidrófilas. En una de las formas de ejecución preferentes, estas son dos secciones S y por lo menos una sección P.
- En un modo de operación especialmente preferente, la secuencia de las secciones de los poliuretanos conformes a la invención es o bien T-S-D-P-D-S-T o T-S-D-P-D-P-D-S-T.
- Para cualquier sección P es válido, que su tamaño es mayor en comparación con el tamaño de cada una en la misma molécula contenido espaciador S.
- 35 La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S cualquiera de los poliuretanos conformes a la invención respecto del peso molecular de una sección hidrófila P cualquiera se encuentra en el rango de 1 a 1,4 hasta 1 a 140, preferentemente en el rango de 1 a 1,7 hasta 1 a 120. En un modo de operación preferido, la relación es igual a 1 a x, donde x es igual o mayor que 2, preferentemente igual o mayor que 2,3 y de manera especialmente preferente es x igual o mayor que 2,8. de manera especialmente preferente, la relación se encuentra en el rango de
- 40 1 a 2,8 hasta 1 a 115, de manera totalmente preferente en el rango de 1 a 3 hasta 1 a 95 y de manera particularmente preferente en el rango de 1 a 3,4 hasta 1 a 80.
- Asimismo conformes a la invención son los poliuretanos PU como los antes descritos, para los que además es válido que representan una mezcla. Una mezcla tal puede contener por ejemplo poliuretanos, que, aunque presentan la misma secuencia de secciones T, S, D y/o P, se distinguen sin embargo unas de otras estructuralmente en por lo menos una de las secciones. Como ejemplo de ello cabe citar una diferente estructura de sección o una diferente longitud de cadena de sección. Así pueden en una mezcla de poliuretanos PU conformes a la invención las secciones T ser diferentes. Por ejemplo, una mezcla conforme a la invención puede contener poliuretanos, cuyas secciones T estén ambas ramificadas, y/o aquellos, cuyas secciones T sean ambas lineales, y/o aquellos de poliuretanos, que contengan una sección T lineal y una sección T ramificada. Estas mezclas pueden contener
- 45

claramente también otras sustancias como por ejemplo otros poliuretanos no conformes a la invención, preferentemente dispersables en agua.

5 Una mezcla tal de poliuretanos PU puede realizarse mediante el empleo de insumos correspondientemente diferentes y/o sus mezclas en la producción de los poliuretanos PU conformes a la invención, o producirse mediante posterior mezcla de poliuretanos conformes a la invención sólo uniformemente elaborados.

En un modo de operación, la suma de los pesos moleculares de todas las secciones T, más de los pesos moleculares de las secciones D, ha de mantenerse menor o igual a la suma de los pesos moleculares de todas las secciones P.

10 Objeto de la invención es, aparte de esto, un procedimiento para la producción de poliuretanos PU conformes a la invención, en presencia de por lo menos un catalizador.

Como catalizadores entran en consideración por ejemplo todos los catalizadores usados habitualmente en la química del poliuretano.

De manera especialmente preferente se usan aquellos catalizadores, que sean solubles en disolventes orgánicos como xileno, tolueno, acetona, tetrahidrofurano (THF), acetato de butilo, N-metilpirrolidona y/o N-etilpirrolidona.

15 Catalizadores empleados habitualmente en la química del poliuretano son las aminas orgánicas, particularmente las aminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, y los compuestos metálicos orgánicos ácidos de Lewis.

La producción de los poliuretanos conformes a la invención PU se lleva a cabo en presencia de por lo menos un carboxilato de zinc o por lo menos un alcoholato de titanio o mezclas de los mismos.

20 En un modo de operación de la invención se emplean alcoholatos de titanio, preferentemente con una longitud de cadena de 2 o más átomos de carbono. En un modo de operación preferido, los alcoholatos de titanio presentan una cadena carbonada de 20 o menos átomos de carbono. La longitud de cadena de los alcoholatos de titanio se encuentra preferentemente en el rango de 3 a 18 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los alcoholatos de titanio basados en alcoholes alifáticos. En un modo de operación particularmente preferente, la producción de los poliuretanos PU conformes a la invención se lleva a cabo en presencia de éster tetrabutílico del ácido ortotitanico, también conocido como butilato de titanio (IV) o tetrabutoxititanio.

En un modo de operación preferido de la invención, se utilizan como catalizadores carboxilatos de zinc, que son solubles en acetona, tolueno, xileno y/o hidrocarburos alifáticos.

30 En otro modo de operación preferido, la producción de los poliuretanos PU conformes a la invención se lleva a cabo en presencia de por lo menos un carboxilato de zinc, en los que el anión obedece a las fórmulas $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ o $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ con n igual a de 1 a 20. Las sales de zinc especialmente preferentes presentan como aniones monocarboxilatos de fórmula general $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, donde n representa los números de 1 a 20.

35 Los poliuretanos PU conformes a la invención se elaboran preferentemente en presencia de carboxilatos de zinc, que son carboxilatos alifáticos o aromáticos, y si se desea pueden contener una o dos estructuras anulares. En un modo de operación especialmente preferente, se prefieren como catalizadores para la producción de poliuretanos PU conformes a la invención carboxilatos de zinc, cuyos radicales ácido carboxílico tengan una cadena carbonada de 20 o menos, preferentemente de 18, de manera especialmente preferente menor o igual que 12 o menos átomos de carbono, pues se ha descubierto que en el caso de radicales carboxilato de cadena larga se reduce la actividad del catalizador en el procedimiento conforme a la invención.

40 En un modo de operación se pueden emplear carboxilatos de zinc sin estructura anular como catalizadores para la producción de poliuretanos conformes a la invención. de manera especialmente preferente se utilizan carboxilatos de zinc alifáticos como catalizadores.

45 De manera totalmente preferente se usan como catalizadores en los procedimientos conformes a la invención para la producción de poliuretanos PU conforme a la invención hexanoato de zinc-2-etilo (también denominado octanoato de zinc), n-octanoato de zinc, n-decanoato de zinc, neodecanoato de zinc, rcinoleato de zinc y estearato de zinc. De manera particularmente preferente se usa neodecanoato de zinc.

Claramente también se pueden emplear mezclas de dos o más de los compuestos antes indicados como catalizadores para la producción de poliuretanos PU conformes a la invención. Preferentemente se utiliza un catalizador.

5 La cantidad de catalizador usado no juega de por sí ningún papel. Generalmente se emplea una cantidad rentable de catalizador. Por tanto, se utiliza el catalizador o la mezcla de los catalizadores preferentemente en una proporción en el rango de 100 ppm a 10 000 ppm relativa al peso total de los polieterdioles usados. Preferentemente, para la producción de los poliuretanos PU conformes a la invención, se usa catalizador en una proporción en el rango de 500 a 5000 ppm, de manera especialmente preferente en una proporción igual o menor que 4500 ppm relativa al peso total de los polieterdioles usados. En un modo de operación especialmente preferente se utiliza una proporción de catalizador en el rango de 1000 ppm a 3000 ppm, relativa al peso total de los polieterdioles usados, para la producción de los poliuretanos conformes a la invención.

10 Se pueden añadir -en función de la calidad del o de los catalizador(es) – al o a los catalizador(es) en forma sólida o líquida o disueltos en el procedimiento conforme a la invención. Son disolventes apropiados los disolventes no miscibles con agua como los hidrocarburos aromáticos o alifáticos, entre otros, tolueno, xileno, acetato de etilo, hexano y ciclohexano, así como ésteres de ácido carboxílico como por ejemplo acetato de etilo. Otros disolventes apropiados son acetona, THF y N-metilpirrolidona y N-etilpirrolidona. Preferentemente se añade(n) el o los catalizador(es) en forma sólida o líquida. Preferentemente se emplea el catalizador disuelto en un disolvente, de manera totalmente preferente disuelto en disolventes orgánicos como hidrocarburos alifáticos, acetona, tolueno o xileno. En un modo de operación especialmente preferente de la invención se utiliza(n) el o los catalizador(es) en forma disuelta.

En otro modo de operación especialmente preferente de la invención se usan carboxilatos de zinc como catalizador, disueltos en hidrocarburos alifáticos, acetona, tolueno, xileno y/u opcionalmente sus mezclas.

20 Preferentemente se utiliza en el procedimiento conforme a la invención por lo menos un, de manera especialmente preferente exactamente un catalizador.

Una ventaja de los procedimientos conformes a la invención para la producción de poliuretanos PU en este modo de operación preferido es el hecho de que el producto contenga moléculas uniformemente estructuradas o una mezcla claramente definida de moléculas de poliuretano.

25 El procedimiento conforme a la invención para la producción de poliuretanos PU comprende los siguientes pasos:

1. se transforma por lo menos un polieterdiol preferentemente con un peso molecular de al menos 1500 g/mol, con por lo menos un diisocianato alifático y en presencia de al menos un carboxilato de zinc y/o de por lo menos un alcoholato de titanio;

2. a continuación se transforman los productos intermedios generados con al menos un alcohol graso etoxilado;

30 3. posteriormente se lleva a cabo la regeneración, es decir generalmente la extracción de todos los disolventes orgánicos y el traslado del polímero al agua.

La reacción de los insumos puede realizarse en disolución en el procedimiento conforme a la invención, Es también posible una reacción en masa fundida, en la que los insumos no o en su mayoría no se encuentran disueltos en disolvente.

35 En un modo de operación preferido del procedimiento conforme a la invención, la reacción se lleva a cabo en dos pasos en disolución, de manera particularmente preferente disuelta en disolventes orgánicos como acetona, tolueno o xileno. Preferentemente se utiliza un polieterdiol lo más libre de agua posible en el primer paso de los procedimientos conformes a la invención. La eliminación del agua del poliéter puede realizarse en los procedimientos conformes a la invención mediante destilación azeótropa, secado al vacío u otros métodos conocidos por el experto. Por ejemplo, mediante destilación azeótropa puede eliminarse agua, hasta que el contenido en agua antes de la adición de los diisocianatos se encuentre en aproximadamente 300 ppm.

La preparación de la verdadera reacción puede consistir por ejemplo en que

45 o bien el polieterdiol se ponga al vacío y así se elimine el agua suficientemente (preferentemente hasta un contenido en agua de aproximadamente 300 ppm o menos), y posteriormente se mezcle un disolvente, o se mezcle el polieterdiol con un disolvente como xileno, tolueno o acetona y se extraiga el agua mediante destilación azeótropa, por ejemplo hasta un contenido en agua de aproximadamente 300 ppm, con lo que evidentemente el disolvente no se elimina completamente, sino que la disolución de poliéter en el disolvente que quedó se usa para la reacción en disolución.

50 El valor del pH de la solución de diol en disolvente puede ajustarse antes de la reacción con diisocianatos a un valor menor o igual que 7 y tamponar si se desea, por ejemplo, mediante desalación o adición de un ácido o de una mezcla de diferentes ácidos. Como ácidos entran en consideración los ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo,

los ácidos: clorhídrico, sulfúrico, sulfuroso, nítrico, fosfórico, fluorhídrico, carbónico; ácidos orgánicos como los ácidos: málico, cítrico, oxálico, fórmico, acético, propiónico, butírico.

5 Los alcoholes grasos etoxilados empleados en el procedimiento conforme a la invención tienen preferentemente un grado de etoxilación, que está por lo menos en el rango de 2 a 30 radicales, de manera especialmente preferente en el rango de 3 a 25 radicales óxido de etileno y de manera totalmente preferente en el rango de 3 a 20 radicales. Lo más preferentemente como por lo menos uno de los alcoholes grasos empleados se emplea un compuesto no iónico ramificado, elaborado a partir de un iso- C₁₃ alcohol saturado de la fórmula estructural RO (CH₂CH₂O)_xH, donde R representa un radical C₁₃ alquílico, preferentemente un radical isoC₁₃-alquílico, y con x = 3,5,6,6.5,7,8,10,12,15 ó 20, preferentemente x =10 (comercializado por la empresa BASF SE bajo la denominación "Lutensol ® TO" por ejemplo para x=10 como "Lutensol ® TO10").

15 En el procedimiento conforme a la invención, la relación (mol a mol) de polieterdioles utilizados a diisocianatos empleados puede hallarse en el rango de 1 a 1,1 hasta 1 a 1,9. La relación se encuentra preferentemente en el rango de 1 a 1,1 hasta 1 a 1,8. La relación se encuentra de manera especialmente preferente en el rango de 1 a 1,1 hasta 1 a 1,75. La relación se encuentra de manera particularmente preferente en el rango de 1 a 1,2 hasta 1 a 1,75. Claramente puede la relación ser también 1 a x con x mayor o igual que 1,3, preferentemente x mayor o igual que 1,5.

En un modo de operación se deriva de esto, que preferentemente en una molécula de los poliuretanos conformes a la invención sólo haya una o dos secciones P contenidas.

20 En un modo de operación especial del procedimiento conforme a la invención (mol a mol), además de los rangos indicados de la relación de polieterdioles a diisocianatos, se selecciona por añadidura la relación de polieterdioles a alcoholes grasos etoxilados de forma que la relación de polieterdioles utilizados a alcoholes grasos etoxilados empleados se encuentre en el rango de 5 a 1 a 1 a 2. Preferentemente se encuentra esta relación en el rango de 2 a 1 a 1 a 1,8, de manera especialmente preferente en el rango de 1 a 1 a 1 a 1,6 y lo más preferentemente a 1 a 1,5. Para todos los tres insumos del procedimiento conforme a la invención es válido, que se utiliza de manera totalmente preferente una relación (mol a mol) de polieterdioles a diisocianatos a alcoholes grasos etoxilados de 1 a 1,75 a 1,5.

30 Objeto de la invención es también el empleo de los PU poliuretanos conformes a la invención y poliuretanos elaborados conforme a la invención para la producción de preparaciones, que contengan agua. Preferentemente Se prefieren además las preparaciones, que contengan por lo menos un 5 % en peso, particularmente al menos un 20 % en peso, de manera totalmente preferente por lo menos un 30 % en peso y lo más preferentemente al menos un 50 % en peso de agua. Las preparaciones que contengan agua pueden tratarse por ejemplo de disoluciones, emulsiones, suspensiones o dispersiones.

35 Además de los poliuretanos PU conformes a la invención y los poliuretanos elaborados conforme a la invención, pueden usarse conforme a la invención también otras sustancias para la producción de preparaciones, como, por ejemplo, auxiliares habituales (por ejemplo, dispersantes y/o estabilizadores), tensoactivos, sustancias conservantes, antiespumantes, fragancias, reticulantes espesantes, colorantes, plastificantes, humectantes y/o otros polímeros.

40 Preferentemente se pueden utilizar los poliuretanos PU conformes a la invención y mezclas de poliuretanos elaborados conforme a la invención para preparar preparaciones que contengan agua, que contengan por lo menos una sal o al menos un tensoactivo o mezclas de los mismos.

45 Por tensoactivos se entienden en el contexto de la presente invención también los emulgentes, así como las mezclas de tensoactivos y emulgentes. Por sal se entienden en el contexto de la presente invención las sales y también las estructuras tipo sal también con bajo valor de pKs y mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se emplean los poliuretanos PU conformes a la invención y poliuretanos elaborados conforme a la invención para preparar preparaciones, que contengan por lo menos un 0,05 % en peso de sal y/o al menos un 0,5 % en peso de tensoactivos, de manera totalmente preferente por lo menos un 0,1 % (p/p) de sal y/o al menos un 1 % en peso de tensoactivos.

50 En otro modo de operación, los poliuretanos PU conformes a la invención y poliuretanos elaborados conforme a la invención se utilizan, para preparar preparaciones, que contengan hasta un 20 % en peso de sal, preferentemente hasta un 10 % en peso y de manera especialmente preferente un 5 % en peso o menos de sal. En otro modo de operación, los poliuretanos PU conformes a la invención y poliuretanos elaborados conforme a la invención se utilizan, para preparar preparaciones, que contengan hasta un 25 % en peso de tensoactivos, preferentemente hasta un 20 % en peso y de manera especialmente preferente un 15 % en peso o menos de tensoactivos.

En otro modo de operación, los poliuretanos PU conformes a la invención y poliuretanos elaborados conforme a la invención se utilizan, para preparar preparaciones, que contengan hasta un 10 % en peso de sal, preferentemente hasta un 5 % en peso de sal y hasta un 20 % en peso de tensoactivos, preferentemente hasta un 15 % en peso de tensoactivos.

5 De manera especialmente preferente se emplean los poliuretanos PU conformes a la invención y poliuretanos elaborados conforme a la invención para preparar preparaciones, que sean emulsiones aceite-en-agua. Las emulsiones aceite-en-agua contienen típicamente un contenido en aceite mayor del 0 % en peso y menor o igual al 40 % en peso. Preferentemente se elaboran emulsiones aceite-en-agua conformes a la invención, que contengan una fracción de aceite en el rango del 5 al 40 % en peso, especialmente en el rango del 10 al 35 % en peso y particularmente del 15 al 30 % en peso de aceite.

De manera totalmente preferente se usan los poliuretanos PU conformes a la invención y poliuretanos elaborados conforme a la invención para preparar preparaciones, que sean emulsiones aceite-en-agua y contengan por lo menos una sal.

15 En las preparaciones conformes a la invención, que contengan un poliuretano conforme a la invención, puede tratarse por ejemplo de disoluciones, emulsiones, suspensiones o dispersiones. En un modo de operación, una preparación conforme a la invención es una dispersión, preferentemente una dispersión acuosa, de los poliuretanos PU conformes a la invención, como puede obtenerse del proceso de producción mediante regeneración a partir de los productos de reacción. A tal efecto se elimina por ejemplo el disolvente y se agrega agua y se produce una dispersión. Si se deseara, puede realizarse también la adición de un conservante y/o estabilizador.

20 En una de las formas de ejecución, la dispersión conforme a la invención contiene hasta un 25 % en peso de los poliuretanos conformes a la invención. En otro modo de operación, la dispersión contiene un 20 % en peso de fracción sólida. Por añadidura, la dispersión conforme a la invención puede contener por lo menos un conservante y/o al menos un estabilizador, que proteja frente a los radicales. Se prefieren totalmente las dispersiones acuosas que contengan hasta un 20 % (p/v) de los poliuretanos conformes a la invención, de una sustancia conservante apropiada para aplicaciones cosméticas y opcionalmente al menos un estabilizador apropiado para aplicaciones cosméticas, que proteja frente a los radicales. El experto conoce sustancias conservantes y estabilizadores de radicales como por ejemplo tocoferol (pero no limitado a este).

30 Para la producción de las preparaciones conformes a la invención, que pueden ser por ejemplo disoluciones, emulsiones, suspensiones o dispersiones, los poliuretanos PU conformes a la invención se emplean preferentemente en forma de dispersiones acuosas, tal y como pueden obtenerse del proceso de producción mediante regeneración (por ejemplo, mediante eliminación del disolvente, adición de agua y si se desea mediante adición de un conservante y/o de un estabilizador). En las preparaciones conformes a la invención puede, en otro modo de operación, en función del campo de aplicación de la preparación, haber otras sustancias contenidas, como las que se usan habitualmente en las preparaciones. Estas son, sin enumerarlas exhaustivamente, auxiliares habituales (por ejemplo, dispersantes y/o estabilizadores), tensoactivos, sustancias conservantes, antiespumantes, fragancias, reticulantes, espesantes, colorantes y/u otros polímeros. El experto conoce aquellos otros aditivos por ejemplo en el sector de las preparaciones cosméticas, pinturas de emulsión o preparaciones de productos fitosanitarios. Se prefiere conforme a la invención, para la producción de preparaciones que contengan agua, no emplear ningún otro espesante además de los poliuretanos conformes a la invención.

40 Los poliuretanos PU conformes a la invención presentan diversas ventajas. Una ventaja es su propiedad de modificar las propiedades reológicas de una preparación conforme a la invención, que contenga PU. Por modificación de las propiedades reológicas se entiende de manera totalmente general la variación del comportamiento de deformación y de flujo de la materia. Una de las propiedades reológicas más importantes es la viscosidad. Este término es conocido para el experto. Por viscosidad se conoce habitualmente la "tenacidad" de un fluido. Se obtiene de las fuerzas intermoleculares en un fluido, es por consiguiente función de la cohesión (intramolecular) y la adhesión (intermolecular). La viscosidad caracteriza el comportamiento de flujo de un fluido. Alta viscosidad significa líquido espeso, una baja, en cambio, líquido fluido. Por modificación de la reología se entiende particularmente el aumento de la viscosidad de los fluidos, designado habitualmente también como "espesamiento". Esta elevación de la viscosidad puede alcanzar hasta la creación de geles o sólidos.

50 Se prefieren los poliuretanos PU conformes a la invención, que conduzcan a un aumento de la viscosidad dinámica de las preparaciones que contengan agua. Se pueden considerar como una disolución alternativa del objeto que se presenta -modificación de las propiedades reológicas de las preparaciones que contengan agua – a los espesantes del estado actual de la técnica.

55 Se prefieren los poliuretanos PU, cuyas dispersiones acuosas al 10% en peso tengan una viscosidad dinámica, medida como se describe a continuación a una velocidad de corte de 100 1/s, de por lo menos 100 mPa*s, de manera especialmente preferente de al menos 200 mPa*s y de manera totalmente preferente de por lo menos 300 mPa*s. Las dispersiones acuosas de los poliuretanos PU conformes a la invención pueden tener además un

comportamiento o bien newtoniano o bien estructuralmente viscoso. Las dispersiones estructuralmente viscosas, que contienen los poliuretanos PU conformes a la invención, presentan preferentemente viscosidades dinámicas de por lo menos 1000 mPa*s, de manera especialmente preferente hasta de al menos 3000 mPa*s (dispersiones acuosas al 10% en peso, medidas como se describe a continuación a una velocidad de corte de 100 1/s).

5 El experto sabe que en las preparaciones que contengan agua muchos espesantes pierden su efecto, es decir la viscosidad de la preparación desciende, tan pronto las preparaciones contengan asimismo sal y/o tensoactivo. Por el contrario, los poliuretanos PU conformes a la invención conducen en un modo de operación preferente a una estabilización de la viscosidad de las preparaciones que contengan agua también en caso de adición de sal y/o tensoactivo. Se prefieren especialmente los poliuretanos PU conformes a la invención, que a una concentración de sal mayor o igual al 0,5 % en peso tras la adición conduzcan a una estabilización de la viscosidad dinámica, medida tal y como se describe a continuación, de las preparaciones que contengan agua. Se prefieren especialmente aquellos poliuretanos, que conlleven una estabilización de la viscosidad dinámica en caso de adición mayor o igual al 0,5 % en peso de sal y adición mayor o igual al 1 % en peso de tensoactivo, siendo la secuencia de las adiciones si se desea insignificante.

15 En otro modo de operación, aumenta la viscosidad de las preparaciones que contengan agua, que contengan por lo menos una sal, mediante la existencia de los poliuretanos PU conformes a la invención en la preparación en comparación con las preparaciones, que contengan sólo sal o sólo poliuretanos PU conformes a la invención. Además, es irrelevante la secuencia, en que se agregan los poliuretanos PU conformes a la invención y la sal. Se prefieren especialmente los poliuretanos PU conformes a la invención, que conduzcan a un aumento de la viscosidad dinámica, medida como se describen a continuación, de las preparaciones que contengan agua, cuando haya al menos una sal o por lo menos un tensoactivo o mezclas de los mismos contenidos en las preparaciones. Se prefieren muy especialmente los poliuretanos PU conformes a la invención que, a una concentración de sal de mayor o igual al 0,5 % en peso, conlleven un aumento de la viscosidad dinámica, medida como se describen a continuación, de las preparaciones que contengan agua. Se prefieren especialmente aquellos poliuretanos, que conduzcan a un aumento de la viscosidad dinámica en comparación con las preparaciones, que contengan menos del 0,5 % en peso, preferentemente un 0,1 % en peso, de sal, o menos del 1 % en peso, preferentemente un 0,5 % en peso de tensoactivo.

30 Se prefieren totalmente los poliuretanos PU conformes a la invención, que a una concentración de sal de mayor o igual al 0,05 % en peso conduzca a un aumento de la viscosidad dinámica, medida tal y como se describe a continuación, de preparaciones que contengan agua. Se prefieren especialmente aquellos poliuretanos, que conlleven una elevación de la viscosidad dinámica, en comparación con las preparaciones, que contengan menos del 0,05 % en peso, preferentemente menor o igual al 0,01 % en peso, de sal, o menos del 0,5 % en peso, preferentemente menor o igual al 0,1 % en peso de tensoactivo.

35 Otra ventaja de los poliuretanos conformes a la invención es la formación de micelas en agua. La concentración crítica de sustancia para la formación de micelas, también denominada concentración micelar crítica (en inglés "Critical Micelle Concentration" CMC), indica la concentración de una sustancia, por lo general de una sustancia que ocupe las secciones hidrófoba e hidrófila, a la que se forman espontáneamente micelas. La CMC de los poliuretanos conformes a la invención en agua, determinada como se describe a continuación, es preferentemente menor o igual a 1 g/L, de manera especialmente preferente menor o igual a 0,5 g/L, de manera más especialmente preferente menor o igual a 0,25 g/L y de manera totalmente preferente menor o igual a 0,1 g/L.

45 Otra ventaja de los poliuretanos conformes a la invención, de los procedimientos conformes a la invención para su producción y de las preparaciones conformes a la invención es el empleo preferente de catalizadores que contengan zinc o titanio en la producción de los poliuretanos PU. Justo en el rango de las preparaciones cosméticas, ya no son deseables los procedimientos conocidos del estado actual de la técnica con estaño, pues también en los productos y las preparaciones resultantes puede haber estaño contenido. Los aditivos que contengan zinc de las preparaciones cosméticas se aceptan, donde el zinc, en caso necesario, puede aportar ventajas adicionales mediante sus propiedades antibacterianas y antiinflamatorias. Los poliuretanos PU conformes a la invención se pueden emplear como espesante, debido a su tolerancia respecto a altos contenidos en sal y simultáneamente altos contenidos en tensoactivos, también para valores extremos del pH favorablemente también en preparaciones de cuidado del hogar como por ejemplo detergentes líquidos. Particularmente son excelentemente apropiados los poliuretanos PU conformes a la invención también como agente modificador de la reología para preparaciones que contengan peróxido de hidrógeno.

La invención se describe más a fondo en base a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

55 Mientras no se indique lo contrario, todos los valores porcentuales se refieren a porcentaje en peso.

Determinación de la viscosidad dinámica

Las viscosidades dinámicas poliuretanos PU de los conformes a la invención en dispersión acuosa se midieron en forma de una dispersión acuosa al 10% en peso a 23 °C. En los ejemplos abajo especificados se determinó a tal efecto siempre la viscosidad dinámica a velocidades de corte de 100 1/s y 350 1/s. Estos dos valores permiten formular una afirmación, de si los poliuretanos PU conformes a la invención en dispersión acuosa muestran un comportamiento espesante estructuralmente viscoso o newtoniano. Para la determinación de la viscosidad dinámica según la DIN53019 se usó:

- Aparato empleado: viscosímetro rotacional Physica Rheolab MCI Portable de la empresa Anton Par;
- Sistema de medición de cilindro, Cilindro Z4 DIN (diámetro 14 mm)
- 10 - Aparato empleado: viscosímetro rotacional Physica Rheolab MCI Portable de la empresa Anton Par;
- Sistema de medición de cilindro, Cilindro Z4 DIN (diámetro 14 mm)

Ejemplo de síntesis 1: Producción de poliuretanos PU.1

17,75 kg de un polietilenglicol lineal con un peso molecular medio en número de 6000 g/mol (por ejemplo, Pluriol® E6000 de BASF SE) se disolvieron en 23,50 kg de xileno bajo nitrógeno. Tras el calentamiento de la disolución a casi 140°C, se separó el xileno por destilación, de forma que el contenido en agua de la mezcla de reacción alcanzara a continuación sólo aún aproximadamente 140 ppm.

Ahora se enfrió la solución de polímero a 50 °C y se determinó con 13,1 g de ácido acético, disuelto en 500 ml de xileno, para amortiguar la cantidad anteriormente determinada cuantitativamente de acetato potásico en el polietilenglicol. Mediante la adición de 37,28 mg de neodecanoato de zinc, disuelto en una mezcla de hidrocarburos alifáticos y xileno, y 870,0 g de hexametildiisocianato, disuelto en xileno, se inició la polimerización y la alimentación se dejó reaccionar a 50 °C hasta un contenido en isocianato del 0,27 % en peso. Entonces se añadió una mezcla de 1,42 kg de un alcohol graso etoxilado no-iónico, elaborado a partir de un iso- C₁₃ alcohol saturado y un grado de etoxilación medio de 10 (por ejemplo, Lutensol® TO10 de la empresa BASF SE) y 1,64 kg de una mezcla de alcoholes grasos etoxilada no iónica, elaborada a partir de una mezcla de alcoholes C16/C18 saturada y un grado de etoxilación medio de 11 (por ejemplo, Lutensol® AT11 de la empresa BASF SE), disuelta en xileno. La mezcla de reacción se calentó mientras adicionalmente a 50 °C, hasta que el contenido en isocianato alcanzó el 0 % en peso. El disolvente xileno se extrajo a continuación mediante destilación al vacío a temperatura elevada hasta un contenido residual de menos de 500 ppm.

El producto generado PU.1 es una mezcla, que contiene poliuretanos lineales con secciones ramificadas y/o no ramificadas marginales T. La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.1 típicamente a 1 a 12,4 y/o 1 a 13,6. Esta última relación se produce para secciones S, que consisten en 10 radicales óxido de etileno, la primera para aquellas constituidas por 11 radicales óxido de etileno.

La relación molar de las secciones P a D asciende a 1:1,75.

El producto PU.1 se dispersó en 86,73 kg de agua y se enfrió a temperatura ambiente (25 °C). La mezcla de polímeros PU.1 (Mn = 17600 g/mol; Mw = 30500 g/mol) existía en forma de una dispersión acuosa, que tenía un contenido en sólidos del 20,5 % en peso. La viscosidad de una dispersión acuosa al 10% en peso de los polieterpoliuretanos PU.1 a 23 °C alcanzó 7700 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) y/o 5900 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s) y mostró un comportamiento de estructura viscosa.

Ejemplo de síntesis 2: Producción de poliuretanos PU.2

17,75 kg de un polietilenglicol lineal con un peso molecular medio en número de 6000 g/mol (por ejemplo, Pluriol® E6000 de BASF SE) se disolvieron en 23,50 kg de xileno bajo nitrógeno. Tras el calentamiento de la disolución a casi 140°C, se separó el xileno por destilación, de forma que el contenido en agua de la mezcla de reacción alcanzara a continuación sólo aún aproximadamente 250 ppm.

A continuación se enfrió la solución de polímero a 50 °C y se determinó con 13,1 g de ácido acético, disuelto en 500 ml de xileno, para amortiguar la cantidad anteriormente determinada cuantitativamente de acetato potásico en el polietilenglicol.

Mediante la adición de 37,28 mg de neodecanoato de zinc, disuelto en una mezcla de hidrocarburos alifáticos y xileno, y 870,0 g de hexametildiisocianato, disuelto en xileno, se inició la polimerización y la alimentación se dejó reaccionar a 50 °C hasta un contenido en isocianato del 0,29 % en peso.

- 5 Entonces se añadieron 2,84 kg de un alcohol graso etoxilado no-iónico, elaborado a partir de un iso- C₁₃ alcohol saturado y un grado de etoxilación medio de 3 (por ejemplo, Lutensol® TO10 de la empresa BASF SE), disuelto en xileno y la mezcla de reacción se calentó mientras adicionalmente a 50 °C, hasta que el contenido en isocianato alcanzó el 0 % en peso.

El disolvente xileno se extrajo a continuación mediante destilación al vacío a temperatura elevada hasta un contenido residual de menos de 500 ppm.

- 10 El producto generado PU.2 es una mezcla, que contiene poliuretanos lineales con secciones ramificadas y/o no ramificadas marginales T. La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.2 típicamente a 1 a 12,4 y/o 1 a 13,6. Esta última relación se produce para secciones S, que consisten en 10 radicales óxido de etileno, la primera para aquellas constituidas por 11 radicales óxido de etileno.

- 15 La relación molar de las secciones P a D asciende a 1:1,75.

- 20 El producto PU.2 se dispersó en 87,02 kg de agua y se enfrió a temperatura ambiente (25 °C). La mezcla de polímeros PU.2 (Mn = 16700 g/mol; Mw = 29500 g/mol) existía en forma de una dispersión acuosa, que tenía un contenido en sólidos del 20,0 % en peso. La viscosidad de una dispersión acuosa al 10% en peso de los polieterpoliuretanos PU.2 a 23 °C alcanzó 26200 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) y/o 12800 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s) y mostró un acentuado comportamiento de estructura viscosa.

Ejemplo de síntesis 3: Producción de poliuretanos PU.3

- 25 120,00 g de un polietilenglicol lineal con un peso molecular medio en número de 6000 g/mol (por ejemplo, Pluriol® E6000 de BASF SE) se disolvieron en 467,00 g de xileno bajo nitrógeno. Tras el calentamiento de la disolución a casi 140°C, se separó el xileno por destilación, de forma que el contenido en agua de la mezcla de reacción alcanzara a continuación menos de 300 ppm.

Ahora se enfrió la solución de polímero a 50 °C. Mediante la adición de 42 mg de neodecanoato de zinc, disuelto en una mezcla de hidrocarburos alifáticos y xileno, y 5,88 g de hexametildiisocianato, disuelto en xileno, se inició la polimerización y la alimentación se dejó reaccionar a 50 °C hasta un contenido en isocianato del 0,25 % en peso.

- 30 Entonces se añadieron 19,20 g de un alcohol graso etoxilado no-iónico, elaborado a partir de un iso- C₁₃ alcohol saturado y un grado de etoxilación medio de 10 (por ejemplo, Lutensol® TO10 de la empresa BASF SE), disuelto en xileno y la mezcla de reacción se calentó mientras adicionalmente a 50 °C, hasta que el contenido en isocianato alcanzó el 0 % en peso. El disolvente xileno se extrajo a continuación mediante destilación al vacío a temperatura elevada hasta un contenido residual de menos de 500 ppm.

- 35 El producto generado PU.3 es una mezcla, que contiene poliuretanos lineales con secciones ramificadas marginales T. La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.3 típicamente a 1 a 13,6. Esta relación se produce para secciones S, que consisten en 10 radicales óxido de etileno.

La relación molar de las secciones P a D asciende a 1:1,75.

- 40 El producto PU.3 se dispersó en 580,3 g de agua y se enfrió a temperatura ambiente (25 °C). La mezcla de polímeros PU.3 (Mn = 27200 g/mol; Mw = 51900 g/mol) existía en forma de una dispersión acuosa, que tenía un contenido en sólidos del 20,0 % en peso. La viscosidad de una dispersión acuosa al 10% en peso de los polieterpoliuretanos PU.3 a 23 °C alcanzó 680 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) y/o 640 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s) y mostró un comportamiento espesante newtoniano.

Ejemplo de síntesis 4: Producción de poliuretanos PU.4

- 45 17,75 kg de un polietilenglicol lineal con un peso molecular medio en número de 6000 g/mol (por ejemplo, Pluriol® E6000 de BASF SE) se disolvieron en 23,50 kg de xileno. Tras el calentamiento de la disolución a casi 140°C, se separó el xileno por destilación, de forma que el contenido en agua de la mezcla de reacción alcanzara a continuación sólo aún aproximadamente 120 ppm.

Ahora se enfrió la solución de polímero a 50 °C y se determinó con 13,1 g de ácido acético, disuelto en 500 ml de xileno, para amortiguar la cantidad anteriormente determinada cuantitativamente de acetato potásico en el polietilenglicol.

- 5 Mediante la adición de 37,28 g de neodecanoato de zinc, disuelto en una mezcla de hidrocarburos alifáticos y xileno, y 870,0 g de hexametildiisocianato, disuelto en xileno, se inició la polimerización y la alimentación se dejó reaccionar a 50 °C hasta un contenido en isocianato del 0,26 % en peso.

- 10 Entonces se añadieron 2,84 kg de un alcohol graso etoxilado no-iónico, elaborado a partir de un iso- C₁₃ alcohol saturado y un grado de etoxilación medio de 3 (por ejemplo, Lutensol® TO10 de la empresa BASF SE), disuelto en xileno y la mezcla de reacción se calentó mientras adicionalmente a 50 °C, hasta que el contenido en isocianato alcanzó el 0 % en peso. El disolvente xileno se extrajo a continuación mediante destilación al vacío a temperatura elevada hasta un contenido residual de menos de 500 ppm.

La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.5 típicamente a 1 a 45,5. Esta relación se produce para secciones S, que consisten en 3 radicales óxido de etileno.

- 15 El producto generado PU.4 es una mezcla, que contiene poliuretanos lineales con secciones ramificadas marginales T. La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.4 típicamente a 1 a 13,6. Esta relación se produce para secciones S, que consisten en 10 radicales óxido de etileno.

La relación molar de las secciones P a D asciende a 1:1,75.

- 20 El producto PU.4 se dispersó en 85,84 kg de agua y se enfrió a temperatura ambiente (25 °C). La mezcla de polímeros PU.4 (Mn = 19200 g/mol; Mw = 30800 g/mol) existía en forma de una dispersión acuosa, que tenía un contenido en sólidos del 18,1 % en peso. La viscosidad de una dispersión acuosa al 10% en peso de los polieterpoliuretanos PU.4 a 23 °C alcanzó 600 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) y/o 570 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s) y mostró un comportamiento espesante newtoniano.

25 **Ejemplo de síntesis 5: Producción de poliuretanos PU.5**

240,00 g de un polietilenglicol lineal con un peso molecular medio en número de 6000 g/mol (por ejemplo, Pluriol® E6000 de BASF SE) se disolvieron en 934,00 g de xileno. Tras el calentamiento de la disolución a casi 140°C, se separó el xileno por destilación, de forma que el contenido en agua de la mezcla de reacción alcanzara a continuación sólo aún aproximadamente 300 ppm.

- 30 Ahora se enfrió la solución de polímero a 50 °C. Mediante la adición de 84 mg de neodecanoato de zinc, disuelto en hidrocarburos alifáticos, y 11,76 g de hexametildiisocianato, disuelto en xileno, se inició la polimerización y la alimentación se dejó reaccionar a 50 °C hasta un contenido en isocianato del 0,22 % en peso.

- 35 Entonces se añadieron 20,70 g de un alcohol graso etoxilado no-iónico, elaborado a partir de un alcohol C₁₃ saturado y un grado de etoxilación medio de 3 (por ejemplo, Lutensol® AO3 de la empresa BASF SE), disuelto en xileno y la mezcla de reacción se calentó mientras adicionalmente a 50 °C, hasta que el contenido en isocianato alcanzó el 0 % en peso. El disolvente xileno se extrajo a continuación mediante destilación al vacío a temperatura elevada hasta un contenido residual de menos de 500 ppm y el residuo se dispersó a continuación en 1089,8 g de agua.

- 40 La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.5 típicamente a 1 a 45,5. Esta relación se produce para secciones S, que consisten en 3 radicales óxido de etileno.

La relación molar de las secciones P a D asciende a 1:1,75.

- 45 Tras el enfriamiento a temperatura ambiente (25 °C), los polímeros PU.5 (Mn = 21300 g/mol; Mw = 36300 g/mol) existían en forma de una dispersión acuosa, que tenía un contenido en sólidos del 20,1 % en peso. La viscosidad de una dispersión acuosa al 10% en peso de los polieterpoliuretanos PU.5 a 23 °C alcanzó 10900 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) y/o 9200 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s) y mostró un débil comportamiento de estructura viscosa.

Ejemplo de síntesis 6: Producción de poliuretanos PU.6

180,00 g de un polietilenglicol lineal con un peso molecular medio en número de 6000 g/mol (por ejemplo, Pluriol® E6000 de BASF SE) se disolvieron en 180,00 g de acetona. Tras el calentamiento de la disolución a reflujo (casi 56°C de temperatura interna) se añadieron en continuo otros 1362,4 g de acetona y al mismo tiempo se separaron por destilación en total 1362,4 g de acetona. El contenido en agua de la mezcla de reacción alcanzó a continuación sólo aún aproximadamente 240 ppm.

A continuación se enfrió la solución de polímero a 50 °C. Mediante la adición de 189 mg de neodecanoato de zinc, disuelto en hidrocarburos alifáticos, y 8,82 5g de hexametildiisocianato, disuelto en acetona, se inició la polimerización y la alimentación se dejó reaccionar a 50 °C hasta un contenido en isocianato del 0,33 % en peso.

Entonces se añadieron 15,53 g de un alcohol graso etoxilado no-iónico, elaborado a partir de un alcohol C₁₃ saturado y un grado de etoxilación medio de 3 (por ejemplo, Lutensol® AO3 de la empresa BASF SE), disuelto en acetona y la mezcla de reacción se calentó mientras adicionalmente a 50 °C, hasta que el contenido en isocianato alcanzó el 0 % en peso. El disolvente acetona se extrajo a continuación mediante destilación al vacío hasta un contenido residual de menos de 500 ppm y el residuo se dispersó en 817,4 g de agua.

El producto generado PU.8 es una mezcla, que contiene poliuretanos lineales con secciones ramificadas marginales T. La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.8 típicamente a 1 a 68,2. Esta relación se produce para secciones S, que consisten en 3 radicales óxido de etileno.

La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.6 típicamente a 1 a 45,5. Esta relación se produce para secciones S, que consisten en 3 radicales óxido de etileno.

La relación molar de las secciones P a D asciende a 1:1,75.

Tras el enfriamiento a temperatura ambiente (25 °C), los polímeros PU.6 (Mn = 24900 g/mol; Mw = 40000 g/mol) existían en forma de una dispersión acuosa, que tenía un contenido en sólidos del 19,6 % en peso. La viscosidad de una dispersión acuosa al 10% en peso de los polieterpoliuretanos PU.6 a 23 °C alcanzó 8800 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) y/o 7800 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s) y mostró un débil comportamiento de estructura viscosa.

Ejemplo de síntesis 7: Producción de poliuretanos PU.7

120,00 g de un polietilenglicol lineal con un peso molecular medio en número de 6000 g/mol (por ejemplo, Pluriol® E6000 de BASF SE) se disolvieron en 467,00 g de xileno bajo nitrógeno. Tras el calentamiento de la disolución a casi 140 °C se separó el xileno por destilación, de forma que el contenido en agua de la mezcla de reacción alcanzara a continuación sólo aún aproximadamente 120 ppm.

Ahora se enfrió la solución de polímero a 50 °C y se determinó con 107 mg de ácido acético, disuelto en 5 ml de xileno, para amortiguar la cantidad anteriormente determinada cuantitativamente de acetato potásico en el polietilenglicol. Mediante la adición de 252 mg de neodecanoato de zinc, disuelto en una mezcla de hidrocarburos alifáticos y xileno, y 5,88 g de hexametildiisocianato, disuelto en xileno, se inició la polimerización y la alimentación se dejó reaccionar a 50 °C hasta un contenido en isocianato del 0,25 % en peso. Entonces se añadieron 22,20 g de una mezcla de alcoholes grasos etoxilada no iónica, elaborada a partir de una mezcla de alcoholes C16/C18 saturada y un grado de etoxilación medio de 11 (por ejemplo, Lutensol® AT11 de la empresa BASF SE), disuelta en xileno. La mezcla de reacción se calentó mientras adicionalmente a 50 °C, hasta que el contenido en isocianato alcanzó el 0 % en peso. El disolvente xileno se extrajo a continuación mediante destilación al vacío a temperatura elevada hasta un contenido residual de menos de 500 ppm.

El producto generado PU.7 es una mezcla, que contiene poliuretanos lineales con secciones no ramificadas marginales T. La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.7 típicamente a 1 a 12,4. Esta relación se produce para secciones S, que consisten en 11 radicales óxido de etileno.

La relación molar de las secciones P a D asciende a 1:1,75.

El producto PU.7 se dispersó en 592,3 g de agua y se enfrió a temperatura ambiente (25 °C). La mezcla de polímeros PU.7 (Mn = 18700 g/mol; Mw = 30900 g/mol) existía en forma de una dispersión acuosa, que tenía un contenido en sólidos del 20,4 % en peso. La viscosidad de una dispersión acuosa al 10% en peso de los polieterpoliuretanos PU.7 a 23 °C alcanzó 35500 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) y/o 14500 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s) y mostró un comportamiento de estructura muy viscosa pronunciado.

Ejemplo de síntesis 8: Producción de poliuretanos PU.8

180,00 g de un polietilenglicol lineal con un peso molecular medio en número de 9000 g/mol (por ejemplo, Pluriol® E9000 de BASF SE) se disolvieron en 467,00 g de xileno bajo nitrógeno. Tras el calentamiento de la disolución a casi 140 °C se separó el xileno por destilación, de forma que el contenido en agua de la mezcla de reacción alcanzara a continuación sólo aún aproximadamente 70 ppm.

- 5 Ahora se enfrió la solución de polímero a 50 °C y se determinó con 208 mg de ácido acético, disuelto en 5 ml de xileno, para amortiguar la cantidad anteriormente determinada cuantitativamente de acetato potásico en el polietilenglicol. Mediante la adición de 378 mg de neodecanoato de zinc, disuelto en una mezcla de hidrocarburos alifáticos y xileno, y 5,88 g de hexametildiisocianato, disuelto en xileno, se inició la polimerización y la alimentación se dejó reaccionar a 50 °C hasta un contenido en isocianato del 0,27 % en peso.
- 10 Entonces se añadieron 10,20 g de un alcohol graso etoxilado no-iónico, elaborado a partir de un iso- C₁₃ alcohol saturado y un grado de etoxilación medio de 3 (por ejemplo, Lutensol® TO3 de la empresa BASF SE), disuelto en xileno. La mezcla de reacción se calentó mientras adicionalmente a 50 °C, hasta que el contenido en isocianato alcanzó el 0 % en peso. El disolvente xileno se extrajo a continuación mediante destilación al vacío a temperatura elevada hasta un contenido residual de menos de 500 ppm.
- 15 El producto generado PU.8 es una mezcla, que contiene poliuretanos lineales con secciones ramificadas marginales T. La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.8 típicamente a 1 a 68,2. Esta relación se produce para secciones S, que consisten en 3 radicales óxido de etileno.

La relación molar de las secciones P a D asciende a 1:1,75.

- 20 El producto PU.8 se dispersó en 784,3 g de agua y se enfrió a temperatura ambiente (25 °C). La mezcla de polímeros PU.8 (Mn = 27300 g/mol; Mw = 46500 g/mol) existía en forma de una dispersión acuosa, que tenía un contenido en sólidos del 20,2 % en peso. La viscosidad de una dispersión acuosa al 10% en peso de los polieterpoliuretanos PU.8 a 23 °C alcanzó 1060 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s & velocidad de corte 350 1/s) y mostró un comportamiento newtoniano pronunciado.

25 **Ejemplo de síntesis 9: Producción de poliuretanos PU.9**

180,00 g de un polietilenglicol lineal con un peso molecular medio en número de 9000 g/mol (por ejemplo, Pluriol® E9000 de BASF SE) se disolvieron en 467,00 g de xileno bajo nitrógeno. Tras el calentamiento de la disolución a casi 140 °C se separó el xileno por destilación, de forma que el contenido en agua de la mezcla de reacción alcanzara a continuación sólo aún aproximadamente 70 ppm.

- 30 Ahora se enfrió la solución de polímero a 50 °C y se determinó con 208 mg de ácido acético, disuelto en 5 ml de xileno, para amortiguar la cantidad anteriormente determinada cuantitativamente de acetato potásico en el polietilenglicol. Mediante la adición de 378 mg de neodecanoato de zinc, disuelto en una mezcla de hidrocarburos alifáticos y xileno, y 5,88 g de hexametildiisocianato, disuelto en xileno, se inició la polimerización y la alimentación se dejó reaccionar a 50 °C hasta un contenido en isocianato del 0,28 % en peso.
- 35 Entonces se añadió una mezcla de 5,10 g de un alcohol graso etoxilado no-iónico, elaborado a partir de un iso- C₁₃ alcohol saturado y un grado de etoxilación medio de 3 (por ejemplo, Lutensol® TO3 de la empresa BASF SE) y 11,10 g de una mezcla de alcoholes grasos etoxilada no iónica, elaborada a partir de una mezcla de alcoholes C16/C18 saturada y un grado de etoxilación medio de 11 (por ejemplo, Lutensol® AT11 de la empresa BASF SE), disuelta en xileno. La mezcla de reacción se calentó mientras adicionalmente a 50 °C, hasta que el contenido en isocianato alcanzó el 0 % en peso. El disolvente xileno se extrajo a continuación mediante destilación al vacío a temperatura elevada hasta un contenido residual de menos de 500 ppm.
- 40

El producto generado PU.9 es una mezcla, que contiene poliuretanos lineales con secciones ramificadas y/o no ramificadas marginales T. La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.9 típicamente a 1 a 12,4 o 1 a 68,2. La última relación citada se produce para secciones S, que consisten en 3 radicales óxido de etileno, la primera para aquellas constituidas por 11 radicales óxido de etileno.

- 45

La relación molar de las secciones P a D asciende a 1:1,75.

- El producto PU.9 se dispersó en 764,0 g de agua y se enfrió a temperatura ambiente (25 °C). La mezcla de polímeros PU.9 (Mn = 25000 g/mol; Mw = 45500 g/mol) existía en forma de una dispersión acuosa, que tenía un contenido en sólidos del 20,8 % en peso. La viscosidad de una dispersión acuosa al 10% en peso de los polieterpoliuretanos PU.9 a 23 °C alcanzó 7500 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s) y/o 4500 mPa*s (velocidad de corte 350 1/s) y mostró un comportamiento de estructura muy viscosa pronunciado.
- 50

Ejemplo de síntesis 10: Producción de poliuretanos PU.10

120,00 g de un polietilenglicol lineal con un peso molecular medio en número de 1500 g/mol (por ejemplo, Pluriol® E1500 de BASF SE) se disolvieron en 467,00 g de xileno bajo nitrógeno. Tras el calentamiento de la disolución a casi 140 °C se separó el xileno por destilación, de forma que el contenido en agua de la mezcla de reacción alcanzara a continuación sólo aún aproximadamente 110 ppm.

A continuación se enfrió la solución de polímero a 50 °C y se determinó con 90 mg de ácido acético, disuelto en 5 ml de xileno, para amortiguar la cantidad anteriormente determinada cuantitativamente de acetato potásico en el polietilenglicol. Mediante la adición de 252 mg de neodecanoato de zinc, disuelto en una mezcla de hidrocarburos alifáticos y xileno, y 15,72 g de hexametilendiisocianato, disuelto en xileno, se inició la polimerización y la alimentación se dejó reaccionar a 50 °C hasta un contenido en isocianato del 0,29 % en peso. Entonces se añadieron 17,41 g de un alcohol graso etoxilado no-iónico, elaborado a partir de un iso- C₁₃ alcohol saturado y un grado de etoxilación medio de 10 (por ejemplo, Lutensol® TO10 de la empresa BASF SE), disuelto en xileno. La mezcla de reacción se calentó mientras adicionalmente a 50 °C, hasta que el contenido en isocianato alcanzó el 0 % en peso. El disolvente xileno se extrajo a continuación mediante destilación al vacío a temperatura elevada hasta un contenido residual de menos de 500 ppm.

El producto generado PU.10 es una mezcla, que contiene poliuretanos lineales con secciones ramificadas marginales T. La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.10 típicamente a 1 a 13,6. Esta relación se produce para secciones S, que consisten en 10 radicales óxido de etileno.

La relación molar de las secciones P a D asciende a 1:1,17.

El producto PU.10 se dispersó en 612,5 g de agua y se enfrió a temperatura ambiente (25°C). La mezcla de polímeros PU.10 (Mn = 18600 g/mol; Mw = 34900 g/mol) existía en forma de una dispersión acuosa, que tenía un contenido en sólidos del 20,1 % en peso. La viscosidad de una dispersión acuosa al 10% en peso de los polieterpoliuretanos PU.10 a 23 °C alcanzó 165 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s & velocidad de corte 350 1/s) y mostró un comportamiento newtoniano pronunciado.

Ejemplo de síntesis 11: Producción de poliuretanos PU.11

90,00 g de un polietilenglicol lineal con un peso molecular medio en número de 1500 g/mol (por ejemplo, Pluriol® E1500 de BASF SE) se disolvieron en 467,00 g de xileno bajo nitrógeno. Tras el calentamiento de la disolución a casi 140 °C se separó el xileno por destilación, de forma que el contenido en agua de la mezcla de reacción alcanzara a continuación sólo aún aproximadamente 80 ppm. Ahora se enfrió la solución de polímero a 50 °C y se determinó con 68 mg de ácido acético, disuelto en 5 ml de xileno, para amortiguar la cantidad anteriormente determinada cuantitativamente de acetato potásico en el polietilenglicol. Mediante la adición de 189 mg de neodecanoato de zinc, disuelto en una mezcla de hidrocarburos alifáticos y xileno, y 17,64 g de hexametilendiisocianato, disuelto en xileno, se inició la polimerización y la alimentación se dejó reaccionar a 50 °C hasta un contenido en isocianato del 0,97 % en peso. Entonces se añadieron 99,00 g de un alcohol graso etoxilado no-iónico, elaborado a partir de un iso- C₁₃ alcohol saturado y un grado de etoxilación medio de 20 (por ejemplo, Lutensol® TO20 de la empresa BASF SE), disuelto en xileno. La mezcla de reacción se calentó mientras adicionalmente a 50 °C, hasta que el contenido en isocianato alcanzó el 0 % en peso. El disolvente xileno se extrajo a continuación mediante destilación al vacío a temperatura elevada hasta un contenido residual de menos de 500 ppm. El producto generado PU.11 es una mezcla, que contiene poliuretanos lineales con secciones ramificadas marginales T. La relación de los pesos moleculares de una sección hidrófila S respecto al peso molecular de una sección hidrófila P asciende en los poliuretanos PU.11 típicamente a 1 a 1,7. Esta relación se produce para secciones S, que consisten en 20 radicales óxido de etileno. La relación molar de secciones P a D asciende a 1:1,75. El producto PU.11 se dispersó en 826,6 g de agua y se enfrió a temperatura ambiente (25 °C). La mezcla de polímeros PU.11 (Mn = 4000 g/mol; Mw = 9000 g/mol) existía en forma de una dispersión acuosa, que tenía un contenido en sólidos del 20,0 % en peso. La viscosidad de los polieterpoliuretanos PU.11 a 23 °C alcanzó 150 mPa*s (velocidad de corte 100 1/s & velocidad de corte 350 1/s) y mostró un comportamiento de estructura viscosa pronunciado.

Determinación de la concentración micelar crítica. La CMC de los poliuretanos conformes a la invención en agua se determinó con el método de la dispersión de luz dinámica. Para esto se empleó un goniómetro SP - 86 (ALV-Láser distribuidora GmbH, Langen, Alemania) como planta combinada DLS/SLS. La planta abarcaba también un correlador ALV 5000 y un láser de He-Ne de la longitud de onda 633 nm (ambos asimismo ALV, Langen). Las condiciones empleadas para las series de mediciones comprendiendo concentraciones de 0,0001 g/L a 10 g/L fueron un ángulo de medición de 90° a una temperatura de 23°C. El análisis tuvo lugar con ayuda del programa conocido en el estado actual de la técnica CONTIN (Constrained Inversion) con distribución de intensidad (CONTIN asimismo de ALV, Langen).

Ejemplo comparativo:

5 Un uretano no iónico, hidrófobamente modificado, etoxilado, del estado de la técnica, elaborado a partir de alcohol esteárico, un diisocianato y un polietilenglicol (comercializado por la empresa Rohm & Haas como Aculyn® 46) se empleó para la determinación de la CMC en la comparación. Aculyn® 46 no tenía ninguna CMC medible. A concentraciones de 0,001 a 10 g/L había como componentes principales agregados indefinidos siempre mayores en el rango de 100 a 500 nm.

CMC de los poliuretanos de la presente invención:

10 Para las mezclas de poliuretanos PU.1 así como PU.2 elaboradas en el ejemplo de síntesis 1 y 2 se encontró que a 0,1 g/L había micelas definidas con diámetros medios de partícula de 30 nm. La CMC alcanzó, por tanto, para ambas menos de 0,1 g/L. Para los poliuretanos PU.4 conformes a la invención elaborados en el ejemplo de síntesis 4 se encontró que a una concentración de PU.4 de 1 g/L había micelas con un diámetro de 17 nm y a una concentración de 0,1 g/L coexistían tanto micelas de un tamaño medio de 15 nm como también una baja proporción de agregados indefinidos de un tamaño de aproximadamente 200 nm. Por tanto, había también en este caso una CMC <0,1 g/L.

15 **Ejemplo de preparación 1: Producción de preparaciones cosméticas con empleo de los poliuretanos PU.1. a PU.5; con una base no iónica (Z.1.1 a Z.1.5)**

Las preparaciones cosméticas se elaboraron mediante adición de la fase acuosa B a la fase de aceite A y posterior mezcla de la emulsión aceite/agua obtenida con el conservante (fase C). Se obtuvieron las preparaciones basadas en una base no iónica Z.1.1 a Z.1.5. (Tab. 1).

20 Tabla 1. Composición de las preparaciones cosméticas basadas en una base no iónica Z.1.1 a Z.1.5.

Fase	Constituyentes	Z.1.1	Z.1.2	Z.1.3	Z.1.4	Z.1.5
fase A	Ceteareth-6, alcohol esteárico	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
	Ceteareth-25	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
	alcohol ceteárico	2,5 g	2,5 g	2,5 g	2,5 g	2,5 g
	aceite de parafina	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g
	cetearil etilhexanoato	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g
fase B	PU	PU.1 0,5 g	PU.2 0,5 g	PU.3 2,0 g	PU.4 2,0 g	PU.5 0,5 g
	1,2-propilenglicol	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g
	agua	77,5 g	77,5 g	76,0 g	76,0 g	77,5 g
fase C	conservante Euxil® K300 (fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, butilparabeno, propilparabeno, isobutilparabeno), comercializado por Fischer-Chemie, Wiesbaden	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g

Ejemplo de preparación 2: Producción de preparaciones cosméticas con empleo de los poliuretanos PU.1. a PU.5; base no iónica (Z.2.1 a Z.2.5)

25 Las preparaciones cosméticas se elaboraron mediante adición de la fase acuosa B a la fase de aceite A y posterior mezcla de la emulsión aceite/agua obtenida con el agente conservante (fase C). se obtuvieron las preparaciones basadas en una base no iónica Z.2.1 - Z.2.5. (Tab. 2).

Tabla 2. Composición de las preparaciones cosméticas basadas en una base no iónica Z.2.1 - Z.2.5.

Fase	Constituyentes	Z.2.1	Z.2.2	Z.2.3	Z.2.4	Z.2.5
Fase A	gliceril estearato	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
	Alcohol esteárico	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
	Ciclopentasiloxano, Ciclohexasiloxano	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g
	Dicaprilil Éter	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g
	Dimeticona	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
	Octenilsuccinato de Almidón y Aluminio	1,0 g	1,0 g	1,0 g	1,0 g	1,0 g
	Estearato de PEG-40	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Fase B	PU	PU.1 0,5 g	PU.2 0,5 g	PU.3 2,0 g	PU.4 2,0 g	PU.5 0,5 g
	Glicerina	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g	5,0 g
	Agua	79,0 g	79,0 g	77,5 g	77,5 g	79,0 g
Fase C	Conservante Euxil® K300 (fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, butilparabeno, propilparabeno, isobutilparabeno), comercializado por FischerChemie, Wiesbaden	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g

5 Determinación de la viscosidad dinámica de preparaciones con auxiliares. La viscosidad dinámica de preparaciones conteniendo agua, que contengan otros auxiliares, por ejemplo, aquellas preparaciones cosméticas, mostradas de manera no limitante en los ejemplos de preparación, se determinó con ayuda de un viscosímetro Brookfield (Empresa Brookfield), tipo DV-II+Pro (Modelo: RVDVII+Pro). Como sistema de medida se empleó un juego de husillos RV a una temperatura de 20 °C y 20 rpm. de velocidad de corte.

Viscosidades de las preparaciones cosméticas Z.1.1 a Z.1.5 (basadas en una base no iónica) en función de la concentración de sal

10 Tabla 3. Viscosidades de las preparaciones cosméticas Z.1.1 a Z.1.5 en función de la concentración de sal.

Preparación	Viscosidad dinámica [Pa*s]				
	0 % en peso de NaCl	0,5 % en peso de NaCl	2,0 % en peso de NaCl	5,0 % en peso de NaCl	10,0 % en peso de NaCl
Z.1.1	33,2	24,0	13,2	7,9	7,0
Z.1.2	39,5	29,8	14,8	11,0	11,3
Z.1.3	4,1	6,1	6,3	7,7	8,6
Z.1.4	3,0	4,3	3,9	4,3	2,4
Z.1.5	11,3	9,7	6,9	5,1	3,8

Las preparaciones Z.1.3 y Z.1.4 muestran al añadirles sal viscosidades crecientes y/o considerablemente estables. Z.1.1, Z.1.2 y Z.1.5 con adición moderada de sal aún buena potencia espesante.

Viscosidades de las preparaciones cosméticas Z.2.1 a Z.2.5 (basadas en una base no iónica) en función de la concentración de sal.

5 Tabla 4. Viscosidades de las preparaciones cosméticas Z.2.1 a Z.2.5 en función de la concentración de sal.

Preparación	Viscosidad dinámica [Pa*s]				
	0 % en peso de NaCl	0,5 % en peso de NaCl	2,0 % en peso de NaCl	5,0 % en peso de NaCl	10,0 % en peso de NaCl
Z.2.1	23,3	18,0	15,0	10,6	5,3
Z.2.2	16,4	11,2	9,5	7,6	4,6
Z.2.3	13,1	14,4	15,6	18,0	20,3
Z.2.4	5,4	13,0	13,3	15,2	13,7
Z.2.5	27,0	30,6	23,5	23,8	16,1

La preparación Z.2.5 muestra al añadirle sal viscosidades estables y parcialmente hasta crecientes. Esto es para Z.2.3 y Z.2.4 aún más pronunciado, estas muestran un fuerte aumento/incremento de las viscosidades dinámicas al añadirle sal hasta un 10 % en peso. Z.2.1 y Z.2.2 presentan también con adición moderada de sal aún buena potencia espesante.

10

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano dispersable en agua (PU), elaborado en presencia de al menos un carboxilato de zinc o por lo menos un alcoholato de titanio o mezclas de los mismos, con una cadena principal esencialmente lineal compuesta de secciones hidrófilas e hidrófobas alternantes, donde

- 5 a. ambas secciones extremas (T) son hidrófobas y por lo menos una de ambas secciones extremas hidrófobas T es un radical alquílico ramificado;
- b. a cada sección T se une directamente una sección hidrófila (S),
- c. a cada sección S se une directamente por lo menos una sección hidrófoba (D) por al menos un lado, y
- 10 d. donde hay por lo menos una sección hidrófila (P), donde al menos una sección hidrófoba D separa dos secciones P, si hubiera más de una sección P,

y el poliuretano comprende por lo menos tres secciones hidrófilas, y la relación de los pesos moleculares de cada una de las secciones hidrófilas S respecto del peso molecular de cada sección hidrófila P de asciende a 1 a 1,4 a 1 a 140, las al menos dos secciones hidrófobas D son radicales diisocianato alifáticos y la por lo menos una sección hidrófila P es un radical poliéter con un peso molecular medio en número de por lo menos 1500 g/mol, o una mezcla de diferentes poliuretanos PU como los antes descritos.

- 15
2. Poliuretano según la reivindicación 1 donde todas las secciones hidrófilas son radicales poliéter.
3. Poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2 donde las por lo menos dos secciones hidrófilas S son radicales óxido de etileno.
- 20 4. Poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 donde la al menos una sección hidrófila P presenta un peso molecular medio en número de 1500 a 10000 g/mol.
5. Procedimiento para la producción de poliuretanos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque se transforma por lo menos un polietardiol con por lo menos un diisocianato alifático y en presencia de por lo menos un carboxilato de zinc o por lo menos de un alcoholato de titanio o mezclas de los mismos, se transforma en un segundo paso con por lo menos un alcohol graso alcoxlado, y posteriormente se trata.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque la relación de polieterdioles utilizados a diisocianatos empleados se encuentra en el rango de 1 a 1,1 a 1 a 1,75.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque la producción se lleva a cabo en presencia de por lo menos un carboxilato de zinc.
- 30 8. Empleo de poliuretanos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 o elaborados según al menos uno de los procedimientos según las reivindicaciones 5 a 7 para la producción de preparaciones, que contengan agua.
9. Empleo según la reivindicación 8 donde las preparaciones, además de agua, contienen por lo menos una sal o al menos un tensoactivo o mezclas de los mismos.
10. Preparaciones que contienen por lo menos un poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 o fabricadas según al menos uno de los procedimientos según las reivindicaciones 5 a 7.
- 35 11. Preparaciones según la reivindicación 10 caracterizadas porque la preparación es una dispersión acuosa.