



PATENTE DE INVENCION

Ie. A 927.

=====

251231

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de nuevos productos de reacción".

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER Aktiengesellschaft, entidad alemana domiciliada en Leverkusen Bayerwerk, Alemania.

=====

El éter poliglicólico con uno o varios grupos hidroxílicos finales se puede obtener por polimerización de óxidos alquilénicos, por ejemplo, óxido etilénico o por adosación de óxidos alquilénicos a alcoholes mono- o polifuncionales, tales como el alcohol estearílico, glicol etilénico, propano trimetilólico, pentaeritrita etcétera. Tales éteres poliglicólicos se pueden disolver por lo general en agua y disolventes orgánicos con excepción de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, tales como bencina o ciclohexano. Su peso molecular es distinto, según la forma de su obtención.

251231



Se ha descubierto ahora que el éter poliglicólico con un peso molecular de por lo menos 500 y por lo menos 2 grupos hidroxílicos en posición final se pueden reaccionar con isocianatos mono- o polifuncionales, alifáticos o aromáticos. Aquí se obtienen nuevos productos que son adecuados para la fabricación de reblandecedores, lubricantes, materias sintéticas, materias espumosas, formadores de gel, agentes de espesamiento, agentes auxiliares textiles y similares.

5

10 Como éteres poliglicólicos entran en consideración polimerizados de óxido alquilénico o productos de adosamiento. Como isocianatos se pueden emplear los monoisocianatos alifáticos y aromáticos, tales como isocianato clorohexílico, isocianato fenílico y los correspondientes isocianatos polifuncionales, tales como por

15

ejemplo diisocianato hexametilénico, 1,5- diisocianato naftilénico, diisocianato toluilénico, diisocianato 4,4 - difenilometánico, diisocianato 1,4 - fenilénico, diisocianato 4,4 - difenílico. Según el éter

20

poliglicólico empleado y la clase y cantidad del isocianato reaccionado con él, se obtienen productos que, comparados con el material inicial, muestran propiedades distintas y abarcan nuevos campos de empleo.

Así pues, por reacción de éteres poliglicólicos con monoisocianatos aromáticos o alifáticos - según el peso molecular del éter poliglicólico y de la clase y cantidad del isocianato - se obtienen productos que son insolubles en agua, solubles en disolventes orgánicos o, que solo se disuelven en agua fría y no en agua caliente. Los productos se pueden emplear

25

30



como reblandecedores, agentes lubricantes, - aquellos que se obtuvieron con isocianato alifáticos de cadena larga, tal como por ejemplo, isocianato estea-
5 rílico - también como emulsionadores. En algunos casos, especialmente en los isocianatos aromáticos se presenta al juntar los componentes, bajo autocalentamiento, la adición de los isocianatos a los grupos OH. En todos los casos se pueden transformar todos los grupos OH a temperaturas más elevadas - en los
10 isocianatos volátiles en caso dado bajo presión - en grupos uretánicos.

Al emplearse éteres poliglicólicos con dos grupos hidroxílicos por molécula se obtienen, por reacción con isocianatos polifuncionales, por ejemplo
15 difuncionales, bajo aumento de la molécula, productos que muestran un carácter resinoso y son termoplásticos. Los productos de esta clase se disuelven en disolventes orgánicos, a excepción de en hidrocarburos alifáticos. Los productos de reacción obtenidos de
20 éteres poliglicólicos de molecularidad relativamente baja con diisocianatos son, por lo general, insolubles en agua, solubles en disolventes orgánicos. De éteres poliglicólicos de alta molecularidad se obtienen, por el contrario, productos solubles en agua y
25 en disolventes orgánicos. Debido a su compatibilidad con muchas sustancias naturales y sintéticas altamente polimeras y su no volaticidad se pueden emplear estos productos con ventaja como aditivos para lacas y materias sintéticas.



más grupos hidroxílicos en posición final con cantidades equivalentes de isocianato polifuncionales se obtienen materias sintéticas reticuladas insolubles. Las propiedades de estos productos dependen en gran escala de los materiales iniciales empleados. Como regla general puede valer que, a temperatura de ambiente, se logran materias duras si el grado de reticulación es elevado, -y materias con propiedades goma-elásticas si se presenta un grado de reticulación reducida. Para la obtención de materias duras se emplea preferentemente éter poliglicólico con un peso molecular bajo de unas 500 hasta 1000, para la obtención de materias elásticas aquellos con un peso molecular mayor de unos 3000 a 15.000 . Las materias sintéticas son interesantes debido a su comportamiento al esponjamiento. Se está por ejemplo capacitado para producir productos goma-elásticos que se comportan completamente indiferentes con relación a los hidrocarburos alifáticos, pero que, sin embargo, esponjan en agua.

Al emplearse cantidades de isocianatos polifuncionales menores a las cantidades equivalentes, solamente se produce un aumento parcial de la molécula. Estas materias contienen aún grupos hidroxílicos libres. Según la cantidad del isocianato agregado se pueden obtener de esta manera, como en los éteres poliglicólicos bifuncionales, cuerpos solubles en agua y disolventes orgánicos - o solubles en disolventes orgánicos e insolubles en agua. Otra posibilidad de variación está dada por el empleo adicional de monoisocianatos aromáticos o alifáticos que se pueden reaccionar con los

251231



grupos hidroxílicos que quedan. Al revés, los éteres monoglicólicos se pueden reaccionar primero parcialmente con monoisocianatos y después reaccionar el resto de los grupos OH con isocianatos polifuncionales.

5 Los representantes solubles de esta clase de material tienen múltiples empleos, Son adecuados como agentes de espesamiento, agentes auxiliares textiles, reblandecedores para lacas y materiales sintéticos, agentes ennoblecedores de madera, materias adicionales, para

10 la fabricación de minas para lápices, etcétera.

Materiales interesantes se obtienen por la reacción de éteres poliglicólicos polifuncionales con isocianatos polifuncionales cuando estos últimos se emplean en cantidades superiores a las necesarias para

15 la saturación de los grupos hidroxílicos existentes. Así pues, mediante el empleo de la cantidad doble a la equivalente en isocianatos polifuncionales se obtienen isocianatos de éter poliglicólico. Estos materiales contienen en la molécula grupos de isocianato libres y debido a su fuerte capacidad de reacción de los

20 grupos NCO libres son aptos para numerosas reacciones de síntesis. Como ejemplo sea mencionada la reacción de tales productos con agua. Si esta última se deja reaccionar en forma de humedad del aire sobre capas

25 delgadas de isocianatos de éter poliglicólico, a temperatura de ambiente, entonces, independientemente de la capacidad de reacción del isocianato empleado, en tiempo mayor o menos - en el 1,5- diisocianato naftilénico ha terminado la reacción en unas dos horas con

30 una humedad relativa del aire del 50% - se obtienen

251231



folios insolubles. Estos pueden mostrar un caracter similar al papel o goma-elástico. Característico para tales productos es su comportamiento al esponjamiento digno de mención. Su indiferencia total contra hidrocarburos alifáticos le abren al nuevo producto las puertas a aquellas zonas de la técnica donde se exija esta propiedad, por ejemplo, para el revestimiento de tubos flexibles para gasolina o para depósitos de almacenamiento de gasolina. La capacidad de estos productos de esponjarse en agua puede aprovecharse con ventaja cuando se exijan tensiones contrarias de materiales vehículos tales como papel, tejidos, películas de materiales sintéticos polimeros altos sobre los que se han aplicado los folios, en contacto con agua o humedad del aire. El esponjamiento de la capa del éter poliglicólico sobre tales materiales vehículos conduce en esos casos a un bombeamiento más o menos fuerte del material, con lo que se pueden compensar tensiones contrarias eventualmente existentes. Estas condiciones están dadas, por ejemplo, en el papel de copias para máquinas de escribir que muy a menudo muestra un enrollado muy molesto y que se puede evitar mediante preparación con los nuevos materiales.

Los isocianatos de éter poliglicólicos, especialmente aquellos con un peso molecular superior a 2000, son solubles al agua. Debido a la gran capacidad de reacción del grupo isocianato con relación al agua, estas soluciones, sin embargo, no son estables. En espacios de tiempo que se pueden dimensionar por

25⁷1231



minutos se presenta un aumento de la molécula, dependiendo del contenido de sustancias sólidas de la solución, espesamiento o formación de gel. Al disolverse un isocianato de éter poliglicólico, basado en un

5 éter poliglicólico del peso molecular 4030, obtenido por adosamiento de óxido etilénico a propano trimetilólico, en agua, bastan un 4% para obtener una gelatina dura. Al emplearse cantidades más reducidas se obtiene solamente un espesamiento de la solución.

10 El aumento de la molécula, que transcurre sobre grupos de urea, está unido con el desarrollo simultáneo de bióxido de carbono. Esto se puede aprovechar con ventaja para la fabricación de materiales espumosos. Los isocianatos de éter poliglicólico se

15 mezclan intensamente con la cantidad de agua suficiente para la reacción del exceso de isocianato existente en cada caso, ventajosamente en presencia de agentes alcalinos, tales como fenolatos alcalinos o mejor aún aminas terciarias en cantidades de aproximadamente

20 un 2%, referido al isocianato del éter poliglicólico, en caso dado, bajo adición de un emulsionador. Después de breve tiempo se esponja la masa, al mismo tiempo que solidifica a una masa espumosa ahora insoluble. Naturalmente se puede también partir

25 de los éteres poliglicólicos que con los demás componentes se elabora en un solo proceso de trabajo al material espumoso. El gran número de los éteres poliglicólicos que entran en consideración y los numerosos isocianatos polifuncionales dan posibilidades de

30 variación muy numerosa. Se está por lo tanto en po-



sición de poder fabricar materias espumosas con las más distintas propiedades físicas. Todas ellas tienen en común su capacidad de esponjamiento más o menos pronunciada en agua y otros disolventes. La reacción del isocianato de éter poliglicólico a materias insolubles se puede realizar también con bi- o poli- aminas alifáticas o aromáticas. Así se puede, por ejemplo, sobre una base, producir una película o revestimiento insoluble sometiendo el isocianato de éter poliglicólico aplicado sobre la base a vapores de las aminas arriba mencionadas, por ejemplo, biamina etilénica. Así se pueden por ejemplo fabricar membranas para las bombas de gasolina.

Los isocianatos de éter poliglicólico se pueden emplear además para la fabricación de materiales sintéticos compactos. Para este trabajo convenientemente no se emplea el agua como reticulador sino que se usan glicoles o alcoholes polivalentes, primarios o secundarios, además diaminas o aminas polivalentes primarias o secundarias. Los materiales sintéticos, así obtenidos, tienen propiedades físicas que varían de los materiales sintéticos obtenidos con cantidades equivalentes de isocianatos polifuncionales, ya que éstos contienen mayores partes de isocianato y éstos en distinta disposición en la estructura molecular.

Finalmente, los isocianatos de éter poliglicólico representan valiosos productos intermedios para numerosas otras reacciones. Así se pueden, por ejemplo, adicionar sin dificultad alguna etanoles



5 N,N'- dialquilamínicos, con lo que se obtienen éte-
res poliglicólicos básicos. Estos, a su vez, se pue-
den cuaternizar con halogenuros con lo que se tiene
acceso a otra clase de materias hasta ahora descono-
cidas. Si se emplea epíclorohidrina entonces se ob-
tienen grupos de óxido alquilénico en posición final
que se pueden emplear para ulteriores reacciones de
síntesis. Si se emplean bihalgenuros, tal como por
ejemplo 1,4 diclorobuteno, entonces se forman nueva-
10 mente materias sintéticas con nuevas propiedades.
Si se adicionan alcoholes grasos entonces resultan
sustancias con efecto emulsionador. Estas posibil-
dades sean mencionadas solo como algunos ejemplos de
reacción que abarcan los nuevos materiales. Bajo
15 ningún concepto se ha de limitar con ello el empleo
de isocianatos de éter poliglicólico como productos
intermedios.

Durante la reacción de éteres poliglicóli-
cos con isocianatos polifuncionales se presenta en
20 muchos casos una reacción muy violenta y esponja-
miento de la mezcla de reacción. Especialmente
pronunciados son estos efectos en éteres poliglicóli-
cos que, debido a su fabricación, contienen alcali
libre. Estos efectos se evitan con seguridad si la
25 reacción de éter poliglicólico polifuncionales con
isocianato polifuncionales se efectúa en presencia
de sustancias de reacción ácida o de aquellas que es-
tán capacitadas para formar ácido, por ejemplo, por
agua o por calor. Son para ello suficientes pequeñas
30 cantidades de estas sustancias para lograr un curso uni-

251231



tario de la reacción. Son suficientes cantidades inferiores a un 0,5% referido al éter poliglicólico. Substancias adecuadas de esta clase son, por ejemplo, los cloruros de ácido orgánicos e inorgánicos tales como cloruro acetílico, cloruro propionílico, cloruro oxalílico, cloruro del ácido adipínico, cloruro benzófico, tricoloruro y pentacloruro fosfórico, oxiclорuro fosfórico, tetracloruro cinamónico. También son adecuados los ácidos halógeno-hidrogénicos, anhídridos de ácido inorgánicos, tales como bióxido de sulfuro o trióxido de sulfuro. En esta relación sea mencionado también el sulfón butadiénico que a temperaturas elevadas se descompone en butadieno y bióxido de sulfuro. El efecto de estas substancias se muestra en varios aspectos:

1.- Evita la polimerización de los grupos de isocianato entre sí.

2.- Ejercen una influencia retardadora sobre la velocidad de reacción de los grupos de isocianato con los grupos hidroxílicos del éter poliglicólico.

3.- El efecto evitador de la polimerización sobre los grupos de isocianato se mantiene también después de la reacción en el producto final o intermedio.

Este último punto es de importancia para la capacidad de almacenamiento de los isocianatos de éter poliglicólicos. De esta manera resultan cuerpos de fácil manejo, siempre que se cuiden de excluir la humedad del aire.

En los casos en los que el efecto evitador de la polimerización y retardador de la reacción de

251231



las sustancias ácidas resulte molesto para ulter.
res reacciones se pueden eliminar éstos en cualquier
momento mediante la adición de agentes alcalinos, ta-
les como aminas terciarias. Aquí se puede proceder
5 introduciendo estas materias básicas, bien en la com-
binación de isocianatos de éter poliglicólico, o bien
dejándolos actuar desde fuera, por ejemplo, en forma
de gases sobre ellos. Si por ejemplo, de un isocia-
nato de éter poliglicólico estabilizado se ha de ob-
10 tener un folio sobre una base, entonces se puede re-
ducir considerablemente la reacción con la humedad
del aire introduciendo el isocianato del éter poli-
glicólico aplicado sobre la base en una atmósfera de
gas que, por ejemplo contenga vapores de anilina he-
15 xahidrodimetflica.

EJEMPLO 1.

50 partes en peso de un éter poliglicólico
obtenido por adosamiento de 8,5 mol. de óxidoetilé-
nico a 1 mol. de propano trimetilólico se reacciona
20 durante dos horas a 120° con 16,8 partes en peso de
isocianato hexametilénico. La fusión es viscosa.
Al enfriar se obtiene una resina de color amarillo
claro que es insoluble en agua caliente y fría, y en
acetona, benzol, cloroformo, éster acético, etcétera,
25 forma soluciones viscosas. La resina se puede emplear
como aditivo para lacas y materiales sintéticos, por
ejemplo, de nitrocelulosa.

EJEMPLO 2.

300 partes en peso de un éter poliglicólico,
30 obtenido por adosamiento de 9,5 mol. de óxido etiléni-



251231

co a 1 mol. de propano trimetilóxico, se mezclan con
196 partes en peso de isocianato fenílico. Terminada
la reacción exotérmica se agita durante 1 hora a
150°. El aceite viscoso obtenido (481 partes en
5 peso) es insoluble en agua, soluble en disolventes
orgánicos. No es volátil y compatible con nitrocelu-
losa, acetobutirato celulósico, triacetato celulósico,
celulosa bencílica, acetato polivinílico, polimeriza-
dos mixtos de cloruro polivinílico y acetato polivi-
10 nílico y tiene buen efecto reblandecedor para estas
sustancias. El punto de inflamación se encuentra en
249°, el punto de combustión a 284°. Muestra un buen
efecto lubricante.

EJEMPLO 3 .

15 300 partes en peso del éter poliglicólico
descrito en el ejemplo 2. se reaccionan con 266 par-
tes en peso de isocianato 6- cloroexílico a 120-150°
hasta que se obtiene una fusión homogénea, y se sigue
agitando durante otra hora a 150°. El isocianato en
20 exceso se retira mediante calentamiento en vacío. Se
obtienen 540 partes en peso de un aceite de visco-
sidad media que es insoluble en agua, y soluble en
disolventes orgánicos. El aceite no es volátil y com-
patible con nitrocelulosa, acetobutirato celulósico,
25 triacetatos celulósicos, celulosa bencílica, cloro-
caucho, acetato polivinílico, polimerizados mixtos
de cloruro polivinílico y acetato polivinílico y ejer-
ce sobre estos productos un buen efecto reblandece-
dor. Además, el aceite se puede emplear como acei-
30 te lubricante.



251231

EJEMPLO 4.

Con 50 partes en peso de un éter poliglicólico, obtenido por adosamiento de 9 mol. de óxido etilénico a 1 mol. de propano trimetilólico se reaccionan 34 partes en peso de isocianato estearílico a 140° durante 4 horas. La pasta obtenida forma en agua fría una suspensión turbia, en agua caliente es insoluble. La sustancia se puede emplear para la emulsión de grasas, aceites, hidrocarburos etcétera, agua.

EJEMPLO 5.

Productos de alta molecularidad, destacados por su distinto comportamiento en la solución se pueden obtener mediante la reacción de un éter poliglicólico del peso molecular 4030, obtenido de propano trimetilólico y óxido etilénico, con diisocianato hexametilénico. Para la obtención se procede de la siguiente manera:

100 partes del éter poliglicólico se deshidratan mediante un tratamiento en vacío a 150° C y 1 mm Hg durante 1 hora, en vacío se enfría a 45° C y se mezcla con 0,25 % de cloruro acetílico. 15 minutos después de la adición del cloruro acetílico se introduce, agitando continuamente, diisocianato hexametilénico en la fusión y ésta se calienta simultáneamente a 80°. Terminada totalmente la mezcla de los componentes de la reacción, lo que según la experiencia ha terminado después de unos 10 minutos, se vierte la mezcla en un recipiente que se pueda cerrar y en éste se termina la reacción calen-

251231



tado durante 6 horas a 80°. Según este modo de trabajo se obtienen los productos resumidos en la siguiente tabla;

Prod. Nº	gr. de diisocianato Hexametilénico por 100 gr. de éter poliglicólico.	Indice de viscosidad en soluciones en agua.	Solubilidad en agua	Solubilidad en metanol
1.	3,6	33,9	soluble	soluble
2.	3,7	38,2	"	"
3.	3,8	51,0	"	"
4.	3,9	-)insoluble en	
5.	4,0	-)agua fría, so	
6.	4,1	-)luble en agua	
7.	4,2	-)templada o ca	
8.	4,4	-)liente.	
			insoluble	insoluble

15 Todas las ceras de isocianato modificado son masas altamente viscosas en el calor que estiran en hilos, a temperaturas de ambiente son viscosas y muestran rotura en forma de concha. Como el éter poliglicólico empleado para su obtención todos los productos se caracterizan por insolubilidad total en hidrocarburos alifáticos. Las soluciones acuosas se pueden emplear como agentes auxiliares textiles así como el ennoblecimiento de la madera en la fabricación de lápices. Con ventaja se emplean además los productos para la fabricación de minas de lápices así como reblandecedores para materias sintéticas y lacas.

EJEMPLO 6.

30 Una cera del peso molecular 4030 obtenida de propano trimetilóxico y óxido etilénico se deshidrata como descrito en el ejemplo 5 y se trata con cloruro acetílico. A continuación se mezcla con 6,48 partes en peso de diisocianato toluilénico por 100 partes en peso de cera, la mezcla se vierte en un molde y en éste se ter-

251231



mina la reacción calentado durante 6 horas a 100°. Se obtiene un material sintético reticulado insoluble en agua y en disolventes orgánicos que, especialmente a temperaturas por encima del punto de reblandecimiento de la cera empleada (48), muestra propiedades goma-elásticas. El producto es muy interesante debido a su no esponjamiento en hidrocarburos alifáticos y su esponjamiento en agua.

Al emplearse 7,82 partes en peso de 1,5-diisocianato naftalínico o 6,25 partes en peso de diisocianato hexametilénico por 100 partes de cera se obtienen materias sintéticas reticuladas similares. Está dada por lo tanto la fabricación de cualquier artículo moldeado mediante colada.

EJEMPLO 7.

100 partes en peso de un éter poliglicólico del peso molecular 4030, obtenido de propano trimetilólico y óxido etilénico se reaccionan, después de deshidratar y tratar con cloruro acetílico según el ejemplo 5, con 16,9 partes en peso de 1,5-diisocianato naftalínico. Para lograr una fusión homogénea se le agrega el isocianato a 125-130° C. y entonces, después de haberse fundido éste, se sigue calentando agitando constantemente durante otras dos horas a 80° C. El producto de reacción es un isocianato de éter poliglicólico con tres grupos de isocianato reaccionables por molécula de éter poliglicólico. Si este producto se aplica, de solución acetónica al 75 %, en capa delgada sobre una placa de cristal, entonces se obtienen después de 1-1/2 a



251231

2 horas de reposo, a temperatura de ambiente, un folio goma-elástico que se puede arrancar de la base. Este tiene propiedades de esponjamiento dignas de mención. Estas se determinaron en hojitas de un grosor de 0,25 mm y de 9 cm² de superficie mediante esponjamiento a temperatura de ambiente en los distintos disolventes resumidos en la tabla que figura más abajo. Como medida para el grado de esponjamiento se ha indicado el cociente de la superficie de la hojita esponjada (F) y la superficie de la hojita antes del esponjamiento (F₀).

	<u>Cociente de esponjamiento F/F₀</u>		
	<u>Folio de:</u> Eter poliglicólico, peso molecular 4030 + 16,9 partes en peso de 1,5 - diisocianato naftilénico por 100 gr. de polimerizado	<u>Folio de:</u> Eter poliglicólico, peso molecular 8950 + 9,4 partes en peso de diisocianato naftilénico por 100 gr. de polimerizado	
15			
20			
	Agua	2,05	2,90
	Etanol	1,48	1,11
	Metanol	1,69	2,36
	Acetona	1,65	2,20
25	Eter dietílico	1,17	1,03
	Tetraclorocarbono	1,48	1,20
	Cloruro metilénico	3,00	4,12
	Formamida dimetílica	2,67	-
	Benzol	1,82	2,71
30	Bencina	1,03	1,00
	Ciclohexano	-	1,00

Folios con propiedades de esponjamiento si-

251231



milares se pueden obtener del mismo éter poliglicólico y 13 partes en peso de diisocianato toluilénico por 100 partes de cera. En esta combinación se recomienda efectuar la reacción del isocianato del éter poliglicólico con la humedad del aire a temperaturas ligeramente elevadas, por ejemplo, 50° C, ya que el isocianato del éter poliglicólico cristaliza a temperatura de ambiente y por ello se obtienen folios con superficies ásperas. Este fenómeno de cristalización resulta más destacado en los isocianatos de éter poliglicólico de mayor molecularidad, por ejemplo, de uno de aquellos que se obtienen por reacción de un éter poliglicólico obtenido de pentaeritrita y etilénico, del peso molecular 8950, con 9,4 partes en peso de 1,5 - diisocianato naftalínico por 100 partes en peso de cera. Los folios que se obtienen de esta combinación tienen propiedades de esponjamiento más pronunciadas (Véase tabla) sin mostrar, sin embargo, diferencias fundamentales con el producto arriba descrito, obtenido con 16,9 partes en peso de 1,5 diisocianato naftalínico.

EJEMPLO 8.

100 partes en peso de un éter poliglicólico del peso molecular 4030 obtenido por adosamiento de óxido etilénico a propano trimetilico se mezclan después de deshidratar durante una hora, a 150° C. y 1 mm Hg por 0,5 % de sulfón butadiénico. Después de 30 minutos de tiempo de reacción a 150° C. se ha descompuesto la mayor parte del sulfón butadiénico. Para retirar los componentes volátiles se vuelve a colo-

251231



car brevemente en vacío hasta que la fusión deje de tener burbujas. Entonces, a 80° C. se agregan 14 partes en peso de diisocianato toluilénico agitando continuamente y para terminar la reacción se calienta aún durante una hora a la misma temperatura. De esta forma se obtiene un isocianato de éter poliglicólico con 3,2 % de NCO. El producto se conserva invariable siempre que se excluya totalmente la humedad del aire. A temperatura de ambiente se presenta cristalización, a temperaturas moderadamente elevadas el producto es líquido. Los grupos NCO libres hacen del isocianato del éter poliglicólico un valioso producto intermedio para reacciones de síntesis. La reacción del mismo en capas delgadas con la humedad del aire a folios goma-elásticos ya se describió en el ejemplo 7. Otros efectos se logran si el producto se introduce y agita en agua. Convenientemente se emplea para ello una solución del isocianato en acetona o tetrahidrofurano. Pocos momentos después de la obtención de la solución acuosa solidifica ésta a un gel ahora insoluble. La resistencia de este gel aumenta con la cantidad del isocianato de éter poliglicólico empleado. Al emplearse 4 % de este último se obtiene un gel sólido, con un 3 % un líquido viscoso espeso. La formación de gel está unida con un desarrollo simultáneo de CO₂, lo que se aprecia especialmente al emplearse grandes cantidades del isocianato por la formación de burbujas en el gel. Con ventaja se aprovecha esta reacción al espesar soluciones acuo-



251231

sas o emulsiones.

EJEMPLO 9.

5 El isocianato de éter poliglicólico obtenido según el ejemplo 8 de 3,2 % de NCO se puede emplear para la síntesis de materiales sintéticos. Se reaccionan a 80° C. 100 partes en peso del mismo con 6,8 partes en peso de etanol dimetil-amínico. De esta manera se obtiene un éter poliglicólico con átomos de nitrógeno terciarios en posición final. Si este producto intermedio básico se agita con 5 % de 1,4 - diclorobuteno entonces se obtiene en reacción exotérmica un material sintético reticulado insoluble.

EJEMPLO 10.

15 100 partes en peso del isocianato de éter poliglicólico obtenido según el ejemplo 8 con 3,2% de NCO se mezcla a temperatura reducidamente elevada, en la cual el producto está líquido con 2 % de agua y 2 % de un producto de adición obtenido de isocianato fenílico y etanol N,N' - dimetil amínico. Bajo los efectos del bióxido de carbono, que se forma de los grupos NCO libres y agua, empieza a espumar la masa y finalmente solidifica a un material espumoso elástico. Este tiene la propiedad digna de men-
20 ción de esponjar fuertemente en agua habiéndose medido un aumento del volumen de 4 veces el material inicial. Después de secar la esponja hinchada se recupera el material inicial.

EJEMPLO 11.

30 100 partes de un polimerizado de óxido eti-

251231



lénico con el OHZ: 11,0 se deshidratan a 150° C. y 1mm Hg durante 1 hora y después de enfriar a 80° C. se mezcla intensamente con las cantidades de diisocianato hexametilénico indicadas en la tabla (véase abajo). La mezcla, que después de 10 minutos ya está claramente viscosa se introduce en un recipiente y la reacción se termina calentando durante 8 horas a 80° C. Se obtienen productos de alta molecularidad con cifras de viscosidad más elevadas que las de los materiales iniciales. Todos los productos son solubles en agua.

	gr. de diisocianato hexametilénico por 100 gr. de polimerizado de óxido etilénico	Cifra de viscosidad zn medido en agua como disolvente
Polimerizado sin tratar	-	17
1.	1,5	32,9
2.	2,0	40,9

EJEMPLO 12.

250 partes en peso de un éter poliglicólico obtenido por adosamiento de óxido etilénico a pentaeritrita, con una cifra hidroxílica de 58,0 se mezclan, después de deshidratar por calentamiento en vacío a 50° C, con 0,725 partes en peso de cloruro acetílico y a continuación con 40 partes en peso de diisocianato toluilénico. Después de calentar durante una hora a 80° ha terminado la reacción. El isocianato de éter poliglicólico obtenido tiene un contenido en NCO de 3,53 %. Muestra el mismo com-

251231



portamiento, por ejemplo, contra agua, como el isocianato de éter poliglicólico descrito en el ejemplo 8.

N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio

10 fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 10 de mayo de 1951, acogiéndose a los beneficios que concede el Convenio Hispano alemán, de fecha 19 de Febrero de 1959, y siendo lo

15 que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de nuevos productos de reacción"; caracterizándose por lo siguiente:

20 1ª.- Procedimiento para la obtención de nuevos productos de reacción caracterizada porque éter poliglicólico con un peso molecular de por lo menos 500 y por lo menos 2 grupos hidroxílicos en posición final se reaccionan con isocianatos alifáticos o aromáticos, mono- o polifuncionales, preferentemente en presencia de materias de reacción ácida.

25

30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los isocianatos polifuncionales se emplean en exceso sobre la cantidad calculada, y en caso dado los isocianatos de éter poliglic-



251231

cólicos obtenidos se reaccionan con compuestos con hidrógeno reaccionable.

3ª.- Procedimiento para la obtención de nuevos productos de reacción.

5

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 1 AGO. 1959

Farbenfabriken Bayer

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET