

PATENTE DE INVENCION

Le A 8350-Sp

304830



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de productos de reacción, de éteres de polietilenglicol e isocianatos."

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en LEVERKUSEN-Bayerwerk, Alemania.

Procedimiento para la obtención de productos de reacción, solubles en agua o esponjables en agua, de actividad superficial, de éteres de polietilenglicol e isocianatos.

5. En la patente alemana 1 081 225 se obtienen

30 4830

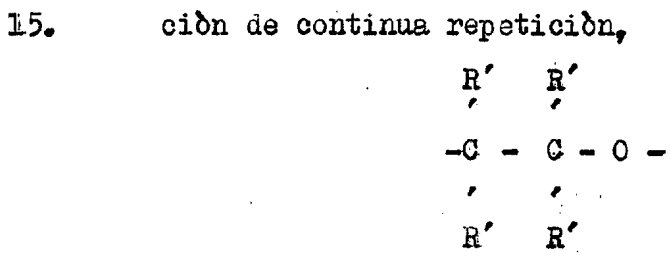


poliuretanos solubles en agua, de alta molecularidad, por reacciòn de productos de aposiciòn con un peso molecular de por lo menos 1000, de un òxido alquilènico y de compuestos que en comparaciòn, solo muestran un

5. àtomo de hidrògeno reaccionable, con por lo menos ocho àtomos de carbono, con poliisocianatos. De acuerdo con ello se reaccionan èteres polialquilenoglicòdlicos con un peso molecular de por lo menos 1000, que se caracterizan por la fòrmula general



donde R significa un resto hidrocarburo con por lo menos ocho àtomos de carbono, Z los àtomos o agrupaciones de àtomos -O-, -S-, >N- ò -CO.O- y A una cadena de èter polialquilenoglicòdlico con el elemento de construcciòn de continua repeticìon,



20. R' = hidrògeno o un resto alquilico, con polisiocianatos. Lo característico para este procedimiento de fabricaciòn de emulsionadores, que son adecuados para la obtenciòn y estabilizaciòn de los mäs distintos sistemas acuosos dispersos, tales como emulsiones o suspensiones, es el empleo de èteres polialquilenoglicòdlicos monofuncionales en comparaciòn con los isocianatos, y en los cuales el resto hidròfobo R està unido por el miembro Z, que no contiene ningùn àtomo de hidrògeno reactivo con la cadena polialquilenoglicòdlica A hidròfila.

25.

30. Se ha descubierto ahora que se obtienen pro



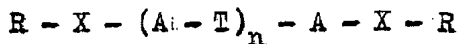
30 4830

- ductos de reacción de actividad superficial, solubles en agua o esponjables en agua, mejorados, de éteres - del polietilenglicol e isocianatos, ó éteres polietilenglicólicos, que contienen por lo menos dos grupos
5. hidroxílicos, con un peso molecular de por lo menos - 1000, que reaccionan con a) isocianatos monofuncionales con resto hidrocarburo conteniendo más de ocho átomos de carbono ó con b) poliisocianatos y isocianatos monofuncionales, alcoholes, mercaptanos, aminas ó
10. ácidos carbónicos con un resto de hidrocarburo conteniendo más de ocho átomos de carbono, en tales cantidades de manera que el resto hidrocarburo conteniendo más de ocho átomos de carbono no ascienda a más del - 6 % en peso del producto de reacción.

15. Los productos del procedimiento obtenidos según a) se pueden representar por ejemplo por la fórmula general



20. donde R significa un resto hidrocarburo con por lo menos ocho átomos de carbono, Y la agrupación $-NHCO.O-$ y A una cadena de éter polietilenglicólico con el elemento de construcción repetido $-CH_2.CH_2.O-$. Los productos accesibles según b) se pueden representar por ejemplo por la fórmula general



25. donde R significa un resto hidrocarburo con por lo menos ocho átomos de carbono, X las agrupaciones $-NHCO.O-$, $-O.CO.NH-$, $-S.CO.NH-$, $-NH.CO.NH-$, $>N.CO.NH-$, $-CO.NH-$, A una cadena de éter polietilenglicólico con el elemento de construcción repetido $-CH_2.CH_2.O-$ y un peso

30.

30 483



molecular de por lo menos 1000, que, a través de un grupo uretánico, está ligado con el resto T de un diisocianato, y n un número entero no superior a 10.

- Si el diisocianato correspondiente a T se sustituye, en parte o totalmente, por una cantidad equivalente de poliisocianato con más de dos grupos de NCO, - entonces, en dependencia de la cantidad y la funcionalidad del poliisocianato, se obtienen productos que se disuelven en agua con viscosidad más elevada o también aquellos que están reticulados y por lo tanto en agua ya solo se pueden esponjar. Análogas variaciones de la propiedad de los productos del procedimiento, se pueden lograr - también por la combinación de éteres polietilenoglicólicos con más de dos grupos hidroxílicos y di- y/o poliisocianatos. Contrario al procedimiento de la patente 1 081 225 se reaccionan por lo tanto éteres polietilenoglicólicos polifuncionales con isocianatos y el resto hidrófobo R está unido a través del miembro de unión Y ó X, que en todos los casos contiene un átomo de hidrógeno reaccionable, apto para ulteriores reacciones, con la cadena de éter polietilenoglicólico A hidrófila.
5. Si el diisocianato correspondiente a T se sustituye, en parte o totalmente, por una cantidad equivalente de poliisocianato con más de dos grupos de NCO, - entonces, en dependencia de la cantidad y la funcionalidad del poliisocianato, se obtienen productos que se disuelven en agua con viscosidad más elevada o también aquellos que están reticulados y por lo tanto en agua ya solo se pueden esponjar. Análogas variaciones de la propiedad de los productos del procedimiento, se pueden lograr - también por la combinación de éteres polietilenoglicólicos con más de dos grupos hidroxílicos y di- y/o poliisocianatos. Contrario al procedimiento de la patente 1 081 225 se reaccionan por lo tanto éteres polietilenoglicólicos polifuncionales con isocianatos y el resto hidrófobo R está unido a través del miembro de unión Y ó X, que en todos los casos contiene un átomo de hidrógeno reaccionable, apto para ulteriores reacciones, con la cadena de éter polietilenoglicólico A hidrófila.
10. Si el diisocianato correspondiente a T se sustituye, en parte o totalmente, por una cantidad equivalente de poliisocianato con más de dos grupos de NCO, - entonces, en dependencia de la cantidad y la funcionalidad del poliisocianato, se obtienen productos que se disuelven en agua con viscosidad más elevada o también aquellos que están reticulados y por lo tanto en agua ya solo se pueden esponjar. Análogas variaciones de la propiedad de los productos del procedimiento, se pueden lograr - también por la combinación de éteres polietilenoglicólicos con más de dos grupos hidroxílicos y di- y/o poliisocianatos. Contrario al procedimiento de la patente 1 081 225 se reaccionan por lo tanto éteres polietilenoglicólicos polifuncionales con isocianatos y el resto hidrófobo R está unido a través del miembro de unión Y ó X, que en todos los casos contiene un átomo de hidrógeno reaccionable, apto para ulteriores reacciones, con la cadena de éter polietilenoglicólico A hidrófila.
15. Si el diisocianato correspondiente a T se sustituye, en parte o totalmente, por una cantidad equivalente de poliisocianato con más de dos grupos de NCO, - entonces, en dependencia de la cantidad y la funcionalidad del poliisocianato, se obtienen productos que se disuelven en agua con viscosidad más elevada o también aquellos que están reticulados y por lo tanto en agua ya solo se pueden esponjar. Análogas variaciones de la propiedad de los productos del procedimiento, se pueden lograr - también por la combinación de éteres polietilenoglicólicos con más de dos grupos hidroxílicos y di- y/o poliisocianatos. Contrario al procedimiento de la patente 1 081 225 se reaccionan por lo tanto éteres polietilenoglicólicos polifuncionales con isocianatos y el resto hidrófobo R está unido a través del miembro de unión Y ó X, que en todos los casos contiene un átomo de hidrógeno reaccionable, apto para ulteriores reacciones, con la cadena de éter polietilenoglicólico A hidrófila.
20. Si el diisocianato correspondiente a T se sustituye, en parte o totalmente, por una cantidad equivalente de poliisocianato con más de dos grupos de NCO, - entonces, en dependencia de la cantidad y la funcionalidad del poliisocianato, se obtienen productos que se disuelven en agua con viscosidad más elevada o también aquellos que están reticulados y por lo tanto en agua ya solo se pueden esponjar. Análogas variaciones de la propiedad de los productos del procedimiento, se pueden lograr - también por la combinación de éteres polietilenoglicólicos con más de dos grupos hidroxílicos y di- y/o poliisocianatos. Contrario al procedimiento de la patente 1 081 225 se reaccionan por lo tanto éteres polietilenoglicólicos polifuncionales con isocianatos y el resto hidrófobo R está unido a través del miembro de unión Y ó X, que en todos los casos contiene un átomo de hidrógeno reaccionable, apto para ulteriores reacciones, con la cadena de éter polietilenoglicólico A hidrófila.

- De la patente alemana F 6215/39c publicada - se conoce la obtención de productos de adición de actividad superficial utilizables como emulsionadores, de los éteres polialquilénoglicólicos y monoisocianatos, tal como por ejemplo, isocianato estearílico. Pero como ya se ha expuesto en la publicación 1 081 225, los emulsionadores que se obtienen de esta manera (véase - ejemplo 4 de la solicitud de patente F 6215/39c) son totalmente inadecuados para la obtención de emulsiones
25. De la patente alemana F 6215/39c publicada - se conoce la obtención de productos de adición de actividad superficial utilizables como emulsionadores, de los éteres polialquilénoglicólicos y monoisocianatos, tal como por ejemplo, isocianato estearílico. Pero como ya se ha expuesto en la publicación 1 081 225, los emulsionadores que se obtienen de esta manera (véase - ejemplo 4 de la solicitud de patente F 6215/39c) son totalmente inadecuados para la obtención de emulsiones
30. De la patente alemana F 6215/39c publicada - se conoce la obtención de productos de adición de actividad superficial utilizables como emulsionadores, de los éteres polialquilénoglicólicos y monoisocianatos, tal como por ejemplo, isocianato estearílico. Pero como ya se ha expuesto en la publicación 1 081 225, los emulsionadores que se obtienen de esta manera (véase - ejemplo 4 de la solicitud de patente F 6215/39c) son totalmente inadecuados para la obtención de emulsiones



de bencina en agua (emulsiones O/W) tal y como se emplean como componente esencial por ejemplo en las pastas de estampación de pigmentos. Según la presente invención resulta que, sin tener en consideración la indicada limitación muy esencial de la parte total hidrófoba R a un máximo del 6 % en peso del producto del procedimiento, es imposible la obtención de emulsionadores solubles en agua utilizables en la práctica, especialmente de aquellos que son adecuados para la obtención de emulsiones de aceite en agua. El que esta limitación sea una medida decisiva se demuestra cuando 1 mol de un éter polietilenglicólico con un peso molecular de 7000 se reacciona con 2 mol de isocianato estearílico. Este producto contiene una parte total hidrófoba R de 6,66 % en peso. Con este producto no se puede preparar una solución acuosa al 5%, tampoco mediante calentamiento de la solución, y siempre se presenta de nuevo una precipitación de la misma. Por esta razón el producto no es adecuado para la finalidad de empleo propuesta. Si, por el contrario, se reacciona 1 mol del éter polietilenglicólico lineal con un peso molecular promedio de 8060, obtenido por mezcla de 80 partes de un éter polietilenglicólico del peso molecular 7000 con 20 partes de uno con el peso molecular de 20360, con 2 mol de isocianato estearílico, entonces se obtiene un producto de adición con una parte total hidrófoba R de 5,86 porcientos en peso. Este producto se puede disolver con 5 % en peso en agua y es adecuado para la preparación de emulsiones de aceite en agua.

30. Los éteres polietilenglicólicos son productos



- de adición de óxido etilénico a compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reaccionables en comparación con el óxido etilénico y son adecuados para el procedimiento según la presente invención solos o en mezcla, siempre que muestren el peso molecular de por lo menos 1000. Otros óxidos etilénicos, tales como óxido 1,2-propilénico, óxido 1,2- y 2,3-butilénico se pueden emplear en partes subordinadas, pues empleando se en cantidad grande no está dada la solubilidad de los productos de la presente invención. Como compuestos de partida para tales productos de adición son adecuados los polioles lineales o ramificados, saturados o sin saturar y que también pueden contener átomos de hetero tal como azufre o nitrógeno así como sistemas de anillo aromático o hidroaromático. Como ejemplos de los compuestos de partida sean mencionados los glicoles de la fórmula general
- $$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$$
- donde n es un número entero de 1 - 12, 1,2-propilenglicol, 2,2-dimetilopropanediol-1,3, octadecandiol-1,12, glicerina, trimetilolpropano, aceite de ricino, pentaeritrita, sorbita, buteno-2-diol-1,4, octadeceno-9,10-diol-1,12, sulfuro 2,2'-dihidroxi-diétilico, aminas N-alquilodietánlicas, amina di-(2-hidroxiétilo)-oléilica, amina trietanólica, ciclohexandiol-1,4, éster di-2-hidroxiétilico del ácido tereftálico, éter di-(3-hidroxiétilico de hidroquinona. Además se pueden emplear como componentes de partida los fenoles polifuncionales, ácidos oxicarbónicos, ácidos policarbónicos, alcoholes aminos con grupo aminico ligado primario o secundario



mono- y poliaminas primarias, diaminas con grupos amínicos primarios y secundarios o con secundarios y otros.

Para la reacción de adición se pueden emplear poliisocianatos de la serie alifática, aromática o cicloalifática solos o en mezcla, tal como diisocianato tetrametilénico, diisocianato hexametilénico, diisocianato 1,4- y 1,3-fenilénico, diisocianato toluilénico-2,4 y toluilénico-2,6, así como mezclas de ambos isómeros, diisocianato 4,4'-difenilmetánico, diisocianato 4,4'-difenil-dimetilo-metánico, naftileno-1,5-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, tolueno-2,4,6-triisocianato, los biuretopolisocianatos obtenidos según patente 1101394

El resto hidrocarburo R con por lo menos ocho átomos de carbono puede ser componente de un fenol alquilizado, de un alcohol primario ó secundario, mercaptano, amina, de un ácido carbónico o de un isocianato.

En el sentido de la presente invención son adecuados, por ejemplo los alcoholes primarios de la fórmula general $C_n H_{2n+1} OH$, donde n significa un número entero mayor de 8, además 2,2-dimetilo-octanol-1, 2,2-dimetilo-decanol-1, octadecen-9-ol-1, p-n-nonilfenol, mercaptano n-dodecílico, aminas primarias de la fórmula general $C_n H_{2n+1} NH_2$, donde n significa un número superior a 8, -di-(2-etilo-n-hexilo)-amina, N-metilo-estearilamina, N-metilo-oleilamina, amina dicitclohexílica, amina dibenxílica, anilina dodecólica, ácidos monocarbónicos de la fórmula general $C_n H_{2n+1} COOH$, donde n significa un número entero superior a 8, ácido undecilénico, ácido oleico, -ácido grado de aceite de linaza, monoisocianatos de la fórmula general $C_n H_{2n+1} NCO$, donde n es un número entero



5. superior a 8, isocianato oleilico, isocianato β -decalilico, isocianato 4-diciclohexilmetànico, isocianato α -propilo- α -undecilo-metilico, isocianato n-decilo-èter propilico, difenilometano-4-isocianato, isocianato 2-metilo-4-ciclo-hexilofenilico, isocianato nonilfenilico, isocianato p-dodecilfenilico,

10. Empleando simultaneamente distintos componentes hidrofòbos estàn dadas ulteriores posibilidades de variaciòn. Empleando por ejemplo una mezcla de un alcohol y de una amina primaria entonces X es en la fórmula general una vez la agrupaciòn -O.CO.NH- y la segunda vez la agrupaciòn -NH.CO.NH-

15. Si el resto hidrofobo R se introduce empleando unicamente un monoisocianato segùn el procedimiento a) en los productos del procedimiento, entonces se han de emplear èteres polietilenoglicòlicos lineares o ramificados de molecularidad relativamente màs elevada para corresponder a la exigencia de que la parte rotal hidrofoba R no sea superior al 6 % en peso. El peso molecular del èter polietilenoglicòlico, que en el caso límite se puede emplear con R igual a 6 % en peso, depende naturalmente del peso molecular del monoisocianato hidrofobo.
20. Si se emplean por ejemplo 2 mol de isocianato nonilico y 1 mol de un èter polietilenoglicòlico lineal, correspondiente a una proporciòn NCO/OH de 1, entonces el peso molecular de este último serà por lo menos 3895, al emplear isocianato estearilico de por lo menos 7840. Si se trabaja con una falta en monoisocianato se pueden emplear tambièn èteres polietilenoglicòlicos con pesos moleculares màs bajos, preferentemente se trabaja sin embar-
- 25.
- 30.



go con una proporción NCO/OH de 1.

5. Si el resto hidrófobo R se introduce a través de un monoisocianato según el modo de trabajo b) - en los productos del procedimiento, entonces los éteres polietilenoglicólicos se reaccionan con una falta de un poliisocianato, la proporción de NCO/OH es por lo tanto en esta etapa de la reacción inferior a 1.

10. Los grupos hidroxílicos que después de esta reacción aun quedan libres se saturan entonces con el monoisocianato, de manera que en el efecto final el balance NCO/OH de la reacción total asciende a 1. Se puede efectuar una separación de este modo de trabajo en dos etapas, pero experimentalmente no es necesaria, el éter polietilenoglicólico se puede reaccionar en una sola etapa con una mezcla de un poliisocianato y un monoisocianato hidrófobo bajo observación de las exigencias relacionadas con la clase y cantidad de los componentes.

15. El mantenimiento de una proporción NCO/OH de 1 no es forzosamente necesaria para la reacción total, pues tanto con valores por debajo como por encima se obtienen productos aún eficaces en el sentido de la presente invención. Preferible es sin embargo en el balance total una proporción NCO/OH de 1.

20. Si el resto hidrocarburo hidrófobo R se introduce a través de un alcohol, un mercaptano, una amina o a través de un ácido carbónico, entonces se reaccionan los éteres polietilenoglicólicos con un exceso de un poliisocianato, la proporción NCO/OH es en esta etapa de reacción por lo tanto superior a 1. Los grupos NCO libres,

25.
30.



- que quedan en esta reacciòn en el producto de adiciòn, se saturan entonces con los mencionados componentes monofuncionales hidrofobos, de manera que en el balance total de la reacciòn la proporciòn de NCO/OH sea 1. -
5. Tampoco en este modo de trabajo es necesaria una separaciòn en dos etapas, una mezcla del èter polietilenoglicòlico con el componente monofuncional hidròfobo se puede reaccionar en un solo proceso de trabajo, tambièn teniendo en consideraciòn las exigencias relacionadas -
10. con la clase y cantidad del componente, con un poliisocianato.
- Se da preferencia al mantenimiento de la proporciòn de NCO/OH de 1, con valores mäs pequeños o superiores se obtienen sin embargo tambièn productos utilizables en el sentido de la presente invenciòn.
15. Tanto al trabajar con monoisocianatos hidròfobos, como tambièn con alcoholes hidròfobos, mercaptanos, aminas o àcidos carbònicos se pueden utilizar simultaneamente monoisocianatos o alcoholes, mercaptanos,
20. aminas o àcidos carbònicos con menos de 9 àtomos de carbono. Mediante una reducciòn así de la parte hidròfoba se logran a veces las deseadas variaciones de las propiedades de los productos finales, tal como por ejemplo una hidrofilia mejorada.
25. Los èteres polietilenoglicòlicos se deshidratan cuidadosamente antes de la reacciòn isocianàtica, - lo que por ejemplo se puede lograr mediante un tratamiento en vacio a temperatura mäs elevada de 100-120°C. ò - mediante tratamiento con disolventes que con agua formen
30. mezclas de punto de ebulliciòn constante. Si los èteres



- polietilenoglicólicos contienen aún de su fabricación alcalis o sales alcalinas de ácidos orgánicos, entonces será aún necesaria, por regla general, una neutra lización con ácidos inorgánicos fuertes, tal como áci do clorhídrico o ácido sulfúrico con objeto de evitar indeseadas reacciones secundarias en la reacción de - adición de isocianato. Estas reacciones de adición se pueden, por otra parte, influenciar mediante catalizadores conocidos para las reacciones de isocianatos, muy eficazmente en la dirección deseada. Sean mencionados el acetato de hierro-acetilico, los compuestos de - estaño, tal como el dilaureato de estaño bibutilico, óxido de magnesio y aminas terciarias.
- 5.
- 10.
- Se pueden emplear disolventes que no contengan átomos de hidrógeno reaccionables con isocianatos. Como los productos de la presente reacción son solubles en agua se emplean preferentemente disolventes ilimitadamente miscibles con agua, tal como acetona, tetrahidrofurano, dioxano, formamida dimetilica.
- 15.
- 20.
- La reacción se efectúa convenientemente en recipientes agitadores, amasadores o autoclaves a temperatura ambiente o temperatura más elevada, ventajosamente bajo una atmósfera de gas protector de nitrógeno o dióxido de carbono, a presión atmosférica o presiones más elevadas. El curso de la reacción se puede seguir fácilmente, determinando el contenido en isocianato. También se pueden utilizar mediciones de la viscosidad para controlar el curso de la reacción. En este caso - se interrumpe la reacción cuando las soluciones acuosas de la mezcla de reacción han alcanzado un máximo de vis
- 25.
- 30.



- cosidad. Si después de alcanzarse este máximo de viscosidad la mezcla de reacción se sigue calentando a temperaturas elevadas, entonces, como consecuencia de reacciones oxidativas de reducción, se aprecia a veces una indeseada disminución de la viscosidad. Mediante el empleo simultáneo de reducidas cantidades de medio protector contra la oxidación, tal como diterciaributilo-p-cresol, se pueden suprimir eficazmente estos fenómenos secundarios.
- 5.
10. Las soluciones acuosas más o menos reopexas de los productos del presente procedimiento muestran, con fuerte actividad de superficie límite, reducida tendencia al espumado y son por lo tanto excelentemente adecuados para la obtención de emulsiones libres de espuma de bencina en agua (Emulsiones O/W) o como medios de dispersión; su viscosidad se puede variar entre amplios límites por la clase y cantidad de los componentes en la reacción y se puede graduar por ejemplo para soluciones al 2 % acuosas entre 10 - 10 000 CP/25°C.
- 15.
20. En comparación con los medios de emulsión hasta ahora conocidos - también en comparación con los descritos en la patente 1 081 225 permiten los nuevos compuestos la obtención de emulsiones cuya fase interior, con viscosidad igualable e igual cantidad de medio de emulsión empleado, contiene cantidades en un 20 - 30 % inferiores en bencina pesada.
- 25.

Tales emulsiones no son solo más económicas para la práctica sino que aportan ante todo en la estampación de pigmentos a emplearse medios ligadores - dispersados, tales como látices sintéticas, debido a

30.



3. 4800

- la mayor reserva de agua, ventajas técnicas en la estampación. Además, las nuevas sustancias se pueden emplear ventajosamente para la dispersión de pigmentos inorgánicos y orgánicos en agua y para la obtención de masas de colorante de pigmento no sedimentables de viscosidad regulable. Son asimismo adecuadas para emulsiones de taladrina y medios protectores de las plantas, medios alisadores, masas de apresto y entapado para textiles o papel así como medio de dispersión y coloide protector para la preparación de pinturas al agua. Se pueden emplear además en la fabricación de hormigón y pavimentos donde su comportamiento emulsionador y de viscosidad repercute plásticamente. Los productos del procedimiento que ya no solubles en agua, sino solo esponjables, son excelentemente adecuados como medios mejoradores del suelo debido a su excelente capacidad retenedora del agua. Como el comportamiento de viscosidad reopexa de estos materiales tiene como consecuencia un intenso efecto lubricante, se pueden emplear ventajosamente junto con otras sustancias activas de lavado y materiales de relleno como jabones para el lavado de la cara y manos.

Ejemplo 1

- 25: 5680 partes de éter polietilenglicólico lineal (peso molecular 6000) se mezclan en un aparato agitador con 1250 ml de bencol y con 23 ml de ácido sulfúrico normal y se calienta tres horas a 105°C. Durante este tiempo, en el que el bencol se conduce en circuito, se separan 45 ml de agua. Después se -
- 30:



3 4830

- destila el benzol, finalmente en un vacio de 14 mm Hg en una hora y 45 minutos. A 75° C. se agregan al èter polietilenoglicòlico 0,336 partes de acetato de hierro acetilico y durante una hora se disuelve a igual temperatura. Al èter polietilenoglicòlico así tratado previamente se le agregan a 75 ° C. 98 partes de toluileno-2,4- y toluileno-2,6-diisocianato (proporción de mezcla 65:35) así como 235 partes de isocianato estearilico. Después de mezclarse los isocianatos se observa una reducida reacción exotèrmica. Continuando la agitación durante una hora a 100° bajo nitrògeno como gas protector conduce al final de la reacción. El producto de reacción, es, después de enfriar, una cera sólida fácilmente rompible. Una solución acuosa al 2 por ciento de la misma es totalmente clara y tiene una viscosidad medida en el viscosimètro de Haeppler de 360 cP/25° C.
5. En una solución de 8 partes del producto del procedimiento en 442 partes de agua se emulsionan en un agitador rápido (3000 rp.pm) con 550 partes de bencina (margen de ebullición 100-250°C.) Aquí no tiene importancia si esta bencina contiene como es el caso en las bencinas usuales en el mercado, cantidades más o menos grandes de aromatos. Se forma una pasta cuya viscosidad, después de agitar durante tres minutos, ya no sube y que a temperatura ambiente tiene una viscosidad de aproximadamente 6000 cP. La concentración del medio emulsionador en la emulsión asciende al 0,8 %.
10. En una solución de 5 partes del emulsionador
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



3 4800

en 295 partes de agua se emulsionan 700 partes de bencina. La viscosidad de esta emulsion estable asciende a temperatura ambiente y medida con pequeña tension de empuje a unos 5000 cp.

5. Ejemplo 2

Cada vez 290 partes de eter polietilenoglicolico (peso molecular 6000) se mezclan con las partes de alcohol mencionadas en la tabla y se reacciona con toluileno-2,4- y toluileno-2,6-diisocianato (proporción

10.

cuantitativa 65:35). Antes de la adición del isocianato se efectúa el tratamiento previo descrito en el ejemplo 1 de la mezcla del alcohol-polietilenoglicol empleando

15.

cada vez 1,18 ml de ácido sulfúrico normal y 10 mg de acetato de hierro acético. Después de un tiempo de reacción de unos 30 minutos a 100° C. hasta terminado la reacción de adición de isocianato. Se han formado - ceras frágiles a temperatura ambiente, solubles en agua algo turbio lechosas con las viscosidades indicadas en la tabla.

20.

Nº	Partes en peso	Alcohol	Cantidad de isocianato en partes en peso.	Viscosidad de solución en agua al 2% en cp/25°C
A	11,35	estearílico	12,08	aprox. 5700
B	11,70	cetílico	12,60	336
25. C	11,70	miristílico	13,14	230
D	11,50	laurílico	13,90	28,5
E	11,75	deceílico	14,87	8,6

30.

En una mezcla de 20 partes del producto del procedimiento C, 800 partes de agua así como 150 partes

- 9 OCT. 1964



30 4830

- de un latex sintético al 40 % de un éster butílico del ácido acrílico-nitrilo acrílico-polimerizado mixto se introducen y agitan 50 partes de una dispersión de hollín acuosa al 30 %. Se forma una pasta de viscosidad
5. ácido moderada que se aplica según los métodos usuales sobre hormigón, enfoscado, madera o papel y después del secado da una pintura sólida al agua.
- En una mezcla caliente a unos 80° de 100 - partes del producto del procedimiento A, 100 partes de
10. un sulfonato alquilarílico usual en el mercado, en forma de unguento a temperatura ambiente y 400 partes de agua se introducen y agitan 300 partes de arena de cuarzo finamente granulada así como 100 partes de talco o bentonita. Después de enfriar se obtiene una masa sólida que se puede emplear como abundante jabón para las
15. manos, limpiador de grietas.
- 20 partes del producto del procedimiento A se disuelven en 580 partes de agua. Después de la emulsión de 400 partes de bencina pesada se forma una emulsión altamente viscosa con una viscosidad medida a
20. temperatura ambiente de unos 7000 cP, que después de combinar con aglutinantes y colorantes de pigmento dispersados sirve como pasta de pigmento para la estampación de películas.
25. Para la obtención de una emulsión de aceite mineral en agua, se introducen y agitan fuertemente a mano en una solución de 10 partes del producto del procedimiento C en 100 partes de agua, 100 partes del aceite mineral. Esta emulsión se puede diluir con agua
30. hasta 10 veces su cantidad sin que a temperaturas has-



304830

ta 70° se observe una formaci3n de nata del aceite mi-
neral.

Ejemplo 3

- 300 partes de un 3ter polietilenoglic3dlico lineal del peso molecular 7000 se deshidratan despu3s de agregar 0,6 ml. de 3cido sulf3rico l-n acetropica mente con benzol como medio de arrastre, se mezcla - con 0,017 partes de acetonato de hierro acetilico y - con las mezclas de isocianato mencionadas en la tabla a 100°C. Despu3s de un periodo de reacci3n de una hora se obtienen productos de reacci3n, solubles en agua en forma de cera a temperatura ambiente, que son excelentemente adecuados como emulsionadores y simultaneamente como espesadores. Soluciones al 2 % tienen los valores de viscosidad indicados en la tabla en -
5. cp/25° C.
- 10.
- 15.

	Diisocianato en g	Isocianato estea rlico en g.	Viscosidad
a	Diisocianato hexametil3nico 3,86	11,8	200
b	Diisocianato difenilmetano-4,4' 5,75	11,8	60
c	Diisocianato ciclohexano- 1,4 3,82	11,8	92

Ejemplo 4

25. 300 partes de un 3ter polietilenoglic3dlico lineal del peso molecular 7000 se deshidratan despu3s de agregar 0,6 ml. de 3cido sulf3rico l-n acetropica mente con benzol como medio de arrastre, se mezcla - con 0,017 partes de acetonato de hierro acetilico y -
30. con una mezcla de 3,3 partes de toluileno-2,4- y to-

304830 - 9



- luileno-2,6-diisocianato, proporci3n isom3rica 65:35, as3 como 12,5 partes de isocianato mirist3lico a 100°C. Despu3s de un tiempo de reacci3n de una hora a igual temperatura ha terminado la reacci3n. El producto en forma de cera a temperatura ambiente se disuelve claramente en agua, una soluci3n al 5% tiene una viscosidad de 640 cP/25°C.
5. Es adecuada para la obtenci3n de emulsiones de aceite en agua.
10. Empleando con igual procedimiento como arriba descrito una mezcla de 4 partes de diisocianato toluil3nico y 12,33 partes de isocianato p-dodec3lofen3lico se obtiene asimismo un producto claramente soluble en agua con una viscosidad de la soluci3n al 5% de 950 cP/25°C. Tambi3n este producto es excelentemente adecuado para la obtenci3n de emulsiones de aceite en agua.
15. Ejemplo 5
20. Cada vez 300 partes de un 3ter polietileno-glic3dlico lineal del peso molecular 7000 as3 como las partes indicadas cada vez en la tabla de alcohol ole3ico se someten despu3s de agregar 0,6 ml. de 3cido sulf3rico 1-n en igual forma a como descrito en el ejemplo III con 75 ml. de bencol como medio de arrastre a una deshidrataci3n azeotr3pica, se mezcla con 0,017 partes de acetato de hierro ac3tilico y a 100°C se mezcla con las partes indicadas cada vez de diisocianato toluil3nico mezcla de toluileno-2,4- y toluileno-2,6-diisocianato is3meros en proporci3n 65:35. Despu3s de un tiempo de reacci3n de 30 minutos a igual temperatura
- 25.
- 30.



30460

= 9 00

ha terminado la reaccidn. Soluciones al 2 % acuosas de los productos tienen las viscosidades indicadas en la tabla en cp/25°C.

	Toluileno-diisocianato	Alcohol oleilico	Viscosidad
a	12,65	16,06	705
b	11,48	12,36	1450
c	10,58	9,46	1750
d	9,56	6,43	2200
e	8,95	4,60	380
f	9,56	1,775 alcohol n-Butilico.	3

15. Los productos, especialmente aquellos con valores de viscosidad elevados, son excelentemente adecuados como medios espesadores de preparados acuosos. Tambien se pueden emplear como emulsionadores para emulsiones de aceite en agua.

20. Si la cantidad de alcohol oleilico mencionada en el ensayo d) se sustituye por una cantidad equivalente de alcohol n-butilico, como se ha realizado en el ensayo f, entonces el producto de reaccion no se puede emplear ni como espesador ni como emulsificador.

25. Ejemplo 6

30. 287 partes de un eter polietilenoglicolico del peso molecular 4150 se deshidratan acetropicamente con benzol como medio de arrastre despues de agregar 1,4 ml. de acido sulfurico l-n. Despues de destilar el benzol, finalmente en un vacio de 12 mm Hg, se



3 4830

- Le agregan al polièter a 100°C, 0,014 partes de acetato de hierro acetilico y 8,74 partes de diisocianato toluilènico, proporciòn de isomeros de toluileno-2,4- y toluileno-2,6-diisocianato 65:35, así como 6,8 partes de isocianato estearilico. Después de un tiempo -
5. de reacciòn de una hora a 110-120°C. han terminado las reacciones de adiciòn. Se ha formado una cera sòlida a temperatura ambiente, soluble en agua, con una viscosidad de la soluciòn al 2 % de 179 cP/25°C. El producto
10. de reacciòn es muy bien adecuado para la obtenciòn de emulsiones de aceite en agua.

Ejemplo 7

- 600 partes de un èter polietilenoglicòlico lineal del peso molecular 7000 se deshidrata después de agregar 1,2 ml. de àcido sulfùrico 1-n acetopica-
15. mente con benzol como medio de arrastre, se mezcla a 100°C con 0,034 partes de acetato de hierro acetilico, 24,12 partes de àcido oleico y 22,34 partes de - toluileno-2,4- y toluileno-2,6-diisocianato, proporciòn de isomeros 65:35. Después de homogenizar los
20. componentes se llena un amasador previamente calentado con la mezcla de reacciòn y allí se sigue elaborando durante dos horas a 130°C. Durante este tiempo se observa un continuo aumentò de la viscosidad. Se ha
25. formado un producto viscoso a temperatura ambiente, soluble en agua, con una viscosidad de 336 cP/25°C, de la soluciòn al 5 %. El producto de reacciòn es un buen emulsionador y adecuado para la obtenciòn de emulsiones de aceite en agua.
30. Si en lugar del àcido oleico se emplea la

30 4830-90



- misma cantidad de ácido estearínico se obtiene asimismo un producto final muy viscoso que en agua caliente se disuelve lechosamente turbio. Una solución al 5 % tiene directamente después de su obtención una viscosidad de aproximadamente 9000 cP/25°C, al reposar sin embargo aumenta la viscosidad hasta un estado caso gelatinoso. El producto es adecuado para la obtención de dispersiones de pigmentos no sedimentables como medio espesador y de emulsión.
- 5.
10. Ejemplo 8
- Mezclando un éter polietilenoglicólico lineal del peso molecular 7000 (poliéter A) con uno del peso molecular 20360 (poliéter B) en la proporción - cuantitativa indicada en la tabla se obtienen poliéteres con los pesos moleculares promedio indicados (DM). Cada vez 300 partes de estos poliéteres se reaccionan después de agregar 0,6 ml. de ácido sulfúrico l-n, deshidratación azeotrópica con benzol, adición de 0,017 partes de acetato de hierro acético con las partes mencionadas de isocianato estearílico durante una hora a 100°. Las viscosidades de las soluciones acuosas al 5 % en cP/25°C, muestran valores decrecientes de acuerdo con la menor cantidad de isocianato estearílico empleado. Los productos son muy bien adecuados para la obtención de emulsiones de aceite en agua.
- 15.
- 20.
- 25.



4830

	Polièter		D M	Isocianato estearílico	Viscosidad
	A	B			
a	180	120	9 500	18,6	10 300
b	120	180	11 500	15,4	7 970
c	90	210	13 000	13,6	4 900
d	60	240	14 740	12,0	3 380
e	30	270	17 100	10,35	2 560
f	-	300	20 300	8,7	2 700

Ejemplo 9

15. Cada vez 300 partes de un èter polietileno-glicòlico lineal del peso molecular 7000 se deshidratan despues de agregar 0,6 ml. de àcido sulfùrico l-n acetropicamente con benzol, se mezcla con 0,017 partes de acetato de hierro acetilico así como una mezcla de 11,8 partes de isocianato estearílico y las partes indicadas en la tabla de un poliisocianato biuretico obtenido segùn la solicitud de patente F 39 482 IVb/120 a base de toluileno-2,4- diisocianato a 100°C. Despues de un tiempo de reacciòn de una hora a 110°C, se obtienen productos como cera a temperatura ambiente, solubles en agua, con los valores de viscosidad indicados en la relaciòn (cp/25°C, como soluciòn acuosa al 2 %). Todos los productos con excelentemente adecuados para la obtenciòn de emulsiones de aceite en agua.

3 4830



- 9 OCT. 1940

	Poliisocianato biurético		Viscosidad
	% NCO	Partes	
a.	36,7	5,26	765
b.	33,3	5,80	720
c.	29,8	6,50	630
d.	23,5	8,26	1 080

5.

Ejemplo 10

10.

600 partes de un éter polietilenoglicólico li-
neal del peso molecular 7000 se deshidratan acetropica-
mente, después de agregar 1,2 ml. de ácido sulfúrico 1-n
con benzol como medio de arrastre, se mezclan a 100°C, -
con 0,030 partes de acetato de hierro acético y una
mezcla de 20,3 partes de un poliisocianato biurético ob-
tenido según la patente 1 101 394 de diisocianato hexa-
metilénico, con 19,0 % de NCO y 23,6 partes de isociana-
to estearílico,

15.

20.

Después de la homogenización de los componen-
tes de reacción se traspasa la mezcla a un amasador pre-
viamente calentado y en éste se termina la reacción du-
rante 30 minutos a 130°. Se ha formado una cera sólida
a temperatura ambiente que se puede desmenuzar a un pol-
vo fino. Este ya no se disuelve totalmente el agua fría,
tan solo se presenta un esponjamiento a una masa gelati-
nosa. El producto de reacción se destaca por su excelen-
te capacidad retentiva de agua y es adecuado como medio
para mejorar el suelo.

25.

N O T A

30.

Descrita suficientemente la naturaleza del -

30483059



- 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 fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania - con fecha 12 octubre de 1.963, bajo el número F 40.979 IVd/39c, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo -
5. lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN, DE ÉTERES DEL POLIETILENOGLÍCOL E ISOCIANATOS"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de productos de reacción de éteres de polietilenoglicol e isocianatos, solubles en agua o esponjables en agua, de actividad superficial caracterizado porque contienen por lo menos dos grupos hidroxílicos, con un peso molecular de por lo menos 1000 se reaccionan con a) -
15. isocianatos monofuncionales con un resto hidrocarburo conteniendo más de ocho átomos de carbono o con b) poliisocianatos e isocianatos monofuncionales alcoholes, mercaptanos, aminas o ácidos carbónicos con un resto
20. de hidrocarburo conteniendo más de ocho átomos de carbono, en cantidades tales, de manera que el resto hidrocarburo conteniendo más de ocho átomos de carbono no ascienda a más del 6 % en peso del producto de reacción.
25. 2ª.- Procedimiento para la obtención de pro
- 30.

30 4830



ductos de reacción, de éteres de polietilenoglicol e isocianatos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 9 OCT. 1934
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
c. d.

