



PATENTE DE INVENCION.

P.D. File 5400-946.

Your Order No. FA/18703.

309227

Memoria Descriptiva

sobre

" Método de preparación de dispersiones gelificadas de polímeros uretanos "

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 61 Broadway, New York 6, New York , EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con polímeros uretanos y en particular con polímeros uretanos terminados en hidroxilos en estado gelificado, y con dispersiones estables de los mismos.

5. Las soluciones de polímeros uretanos se han emplea-



- do en la preparación de revestimientos aplicables a superficies. Tales revestimientos, debido a su excelente adherencia, flexibilidad y resistencia a los disolventes, se están utilizando en grado creciente. Sin embargo, cuando se aplican a
5. sustratos porosos, por ejemplo textiles, papel, cuero, etc. , las soluciones polímeras tienen una inconveniente tendencia a introducirse en el sustrato de un modo mas o menos completo, lo cual tiene por resultado un excesivo consumo de composición de revestimiento y en algunos casos una rigidez del material
10. revestido. Además, algunas composiciones de revestimiento de uretanos se "secan" por reacción con la humedad atmosférica u oxígeno del aire, y en tales casos la porción de la composición de revestimiento que penetra en la estructura porosa del sustrato requerirá un mayor tiempo para "secarse", y las características físicas del material poroso revestido pueden cambiar mientras progresa el proceso de "secado".
- 15.

- La presente invención proporciona composiciones de revestimiento de poliuretanos sustancialmente no penetradoras, que son mezclas en un disolvente orgánico volátil de dos polí-
20. meros uretanos terminados en hidroxilos, uno de baja viscosidad y el otro de elevada viscosidad, en proporciones que den la deseada viscosidad. Los dos polímeros uretanos están en estado gelificado y la mezcla es una dispersión estable de la mezcla polímera en el disolvente. Se supone que la sustancia po-
25. límera se halla presente como fase discontinua y el disolvente como fase continua, puesto que el residuo obtenido tras la evaporación del disolvente de tal dispersión no puede redispersarse fácilmente en el disolvente.

- Las dispersiones gelificadas de polímeros de uretano
30. estables terminados en hidroxilos, adaptadas para su empleo en



- la producción de revestimientos de uretanos no penetradores están compuestas por una mezcla de (1) un gel de polímero uretano terminado en hidroxilo, de baja viscosidad, de un número hidroxilo de 30 a 40 disperso en un disolvente exento de grupos que
5. contengan hidrógeno activo, siendo la viscosidad inferior a D en la escala Gardner con el 20 al 25% de productos no volátiles, y (2) un gel de polímero de uretano terminado en hidroxilo, de elevada viscosidad, de un número hidroxilo de 30 a 40 , disperso en un disolvente exento de grupos que contengan hidró-
10. geno activo (determinado por el método Zerewitinoff), siendo la viscosidad superior a H en la escala Gardner con el 20 al 25 % de productos no volátiles, teniendo la mezcla una viscosidad del orden de D a H y un número hidroxilo de 30 a 40.

- Las mezclas de polímeros uretanos de la invención pueden obtenerse preparando una carga maestra de polímero polioldiisocianato en la que predominen los grupos hidroxilos, y que puede prepararse en presencia de un disolvente orgánico y preferiblemente en presencia de un catalizador, bajo unas condiciones tales que se forme una solución de polímero de baja
15. viscosidad. Luego se hacen reaccionar separadamente porciones de esta solución de polímero "rica en hidroxilos" con adicional isocianato o prepolímero terminado en isocianato, para conseguir tanto una dispersión gelificada terminada en hidroxilo, de elevada viscosidad, como una dispersión gelificada y terminada en hidroxilo, de baja viscosidad. Seguidamente, se mezclan
20. el gel de baja viscosidad y el gel de elevada viscosidad en proporciones que den el deseado contenido en materiales no volátiles y la deseada viscosidad del gel.
- 25.

- Los polioles empleados son preferiblemente productos de condensación de óxidos alquilénicos de dos a 5 átomos de
- 30.



carbono, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, etc., y mezclas de ellos, con compuestos trihidroxilos orgánicos. Tienen un peso molecular de 750 a 3.000 y un número hidroxilo de 56 por lo menos y son esencialmente trifuncionales. Preferiblemente, el poliol trifuncional se emplea en mezcla con un diol de bajo peso molecular, por ejemplo glicol etilénico, 1,3 ó 1,4-butileno-glicol y similares. Además, parte o la totalidad del producto de condensación del poliol trifuncional puede sustituirse por un aceite vegetal que contenga hidroxilo, tal como aceite de castor.

El poliol o mezcla de triol y diol se reacciona con un poliisocianato orgánico, preferiblemente un diisocianato y especialmente diisocianato de tolileno, tal como la mezcla 80-20 de diisocianatos de 2,4- y 2,6-tolileno. Sin embargo, pueden emplearse otros diisocianatos, tales como por ejemplo el diisocianato exametilénico, diisocianato fenilénico, 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato) y 4,4'-metileno-bis(cicloexilisocianato).

El polímero rico en hidroxilos, inicialmente preparado, se reacciona con poliisocianato adicional o preferiblemente un prepolímero terminado en isocianato. Este prepolímero es un producto de reacción de un diisocianato orgánico con un poliol de bajo peso molecular, tal como glicerol, trimetilol-etano, trimetilol-propano, aceite de castor y similares. Se emplea un exceso del componente isocianato, que de preferiblemente una relación de grupos NCO a grupo -OH en los precursores del prepolímero de 2:1.

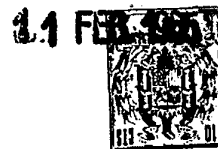
El poliisocianato orgánico empleado en la preparación de este componente prepolímero puede ser igual o diferente al empleado en la preparación del polímero original "rico en hidro-



xilos".

3 09227

- Deberá emplearse un catalizador para favorecer las polimerizaciones. Aunque puede emplearse cualquier sustancia conocida que favorezca la producción de poliuretanos, tal como naftenatos y/o octoatos de plomo, cinc y cobalto, son preferibles los catalizadores órgano-estannicos. Ejemplos típicos de tales catalizadores incluyen al dilaurato de dibutil-estaño, diacetato de dibutil-estaño, estaño tetrametilico, estaño dimetil-dioctílico, difluoruro de dilauril-estaño, bis (monobutil-maleato) de di-(-2-etilexil) estaño y acetato de tri-n-butil-estaño. Pueden emplearse mezclas de éstos y de otros catalizadores. Se ha observado que la cantidad de catalizador, así como el tiempo de adición del catalizador, ejercen un efecto sobre el carácter del estado gelificado del polímero "terminado en hidroxilos". Aunque en la preparación del polímero "rico en hidroxilos" pueden emplearse cantidades normales de catalizador, es decir del 0,5 al 0,2% en peso aproximadamente de la mezcla polioliol-isocianato, en la preparación del polímero "terminado en hidroxilo" solo se requieren cantidades relativamente menores de catalizador, es decir cantidades del orden del 0,0001% al 0,001 por 100. Además, se ha observado que el incremento de la concentración de catalizador en esta operación tiene por resultado una mezcla polimérica de inferior viscosidad. Este efecto parece estar conectado con el control de la gelación del polímero uretano, puesto que si el polímero "rico en hidroxilos" y el prepolímero isocianato se reaccionan en ausencia de incluso esta pequeña cantidad de catalizador, con frecuencia tiene por resultado un estado de gel sólido, que no puede convertirse en una dispersión estable mediante adición de mas disolvente. El efecto controlador de la concen-
5.
10.
15.
20.
25.
30.



tración de catalizador puede demostrarse también efectuando reacciones paralelas entre el polímero "rico en hidroxilos " y el prepolímero isocianato, bajo las mismas condiciones con la excepción de que la cantidad de catalizador empleada en una de ellas es doble a la utilizada en la otra. El polímero obtenido en el primer caso tiene una viscosidad en estado gelificado inferior a la de aquel en cuya producción se emplea menos catalizador.

Análogamente, la proporción de isocianato o prepolímero terminado en isocianato empleada en la preparación del gel polímero uretano terminado en hidroxilo ejerce un efecto sobre la viscosidad del gel. En este caso, el efecto es directo, es decir cuanto mas componente isocianato se emplee, mayor será la viscosidad del gel. Como quiera que la característica de viscosidad del gel no puede predecirse con certeza, se ajustará mediante el ajuste de la proporción del componente isocianato. Preferiblemente, la viscosidad del gel polímero se ajustará hacia arriba incrementando la proporción del componente isocianato, o hacia abajo incrementando la concentración de catalizador en la segunda etapa de la preparación.

Como queda dicho, la viscosidad del gel final se controla mediante el control de las proporciones relativas de los dos componentes gelificados de la mezcla.

El disolvente empleado en ambas operaciones del procedimiento debe estar sustancialmente exento de hidrógeno activo (determinado por el método Zerewitinoff, descrito por Kobler y colaboradores en J.A.C.S., 40, 3181), para evitar la reacción con los isocianatos. Disolventes típicos adecuados son el acetato metílico, acetato etílico, cetona metil-etílico, ciclohexano y acetato éter monoetilico de glicol etilénico. También pue-



den emplearse mezclas de estos u otros disolventes.

Las reacciones pueden efectuarse a temperaturas que pueden variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre el valor ambiente y 100°C ó mas. Sin embargo, las reacciones son muy lentas a temperatura ambiente o inferiores, pero muy rápidas a temperaturas superiores a 100°C. Por consiguiente, es generalmente conveniente, desde el punto de vista del control del ritmo de polimerización, llevar a cabo las reacciones a una temperatura modesta, por ejemplo de 50 a 75°C y especialmente de 60 a 65°C.

Los sistemas polímeros implicados son sensibles a diferencias menores en el contenido de humedad y a los números ácido e hidroxilo de los componentes polioles, así como del disolvente. En consecuencia, es preferible emplear materiales sustancialmente anhidros u otros de controlados valores de humedad, acidez, y valor hidroxilo, en la medida de lo posible.

El siguiente ejemplo ilustrará la invención. Las partes y porcentajes son en peso. La viscosidad está medida por el viscosímetro Gardner-Holdt (Physical & Chemical Examination of Paints, etc. 12° edición, 1962).

EJEMPLO 1

Parte A.- A una mezcla de 75,8 partes de triol polioxipropilénico (número hidroxilo 156,1, contenido de humedad del 0,03% y número ácido 0,03), 5,2 partes de glicol 1,3-butilénico, 0,1085 parte de dilaurato de dibutil-estaño y 100 partes de acetato etílico a 25°C, se añaden 19 partes de una mezcla 80-20 de diisocianatos de 2,4-tolileno y 2,6-tolileno. Se calienta la mezcla a 65°C y se agita a esta temperatura durante 5 horas. El resultante polímero de uretano rico en hidroxilo se enfría a



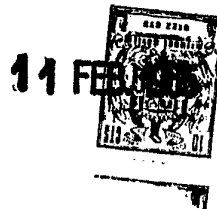
25°C y se ajusta a un contenido no volátil del 50% mediante adición de acetato etílico. La viscosidad (escala Gardner - Holdt) a 25°C es de A⁻ a A.

5. Parte B.- Se agita vigorosamente, mientras se calienta a 65°C, una mezcla de 45,6 partes de la solución de polímero rico en hidroxilo anteriormente preparada, 31, 2 partes de acetato etílico y 0,000156 parte de dilaurato de dibutil-estaño. A esta temperatura, se añade una solución
10. de 4,1 partes de un propano de trimetileno-diisocianato de tolileno terminado en isocianato (equivalente amina 389 , %NCO= 10,8) en 19 partes de acetato etílico, agitándose la mezcla a 65-70°C durante unas 5 horas. La viscosidad de la masa resulta constante a O-P, y el polímero terminado en hidroxilo se encuentra en un estado gelificado uniforme y es -
15. table.

Parte C.- Se repite el procedimiento de la parte B empleando 0,000312 parte de dilaurato de dibutil-estaño. El resultante polímero terminado en hidroxilo que se obtiene presenta una viscosidad de F-G.

20. Parte D.- Se mezclan conjuntamente a temperatura ambiente partes iguales del polímero terminado en hidroxilo , de elevada viscosidad, preparado en la parte B, y el producto de baja viscosidad de la parte C. La resultante mezcla tiene una viscosidad de G-H con un contenido del 20% de materiales no volátiles, y es una dispersión gelificada de excelente
25. estabilidad. Cuando se aplica este producto a papel sin revestir por medio de la técnica de "paso descendente" con un borde de cuchilla, y se deja evaporar el disolvente en el aire , no se muestra ninguna penetración apreciable tras un examen
30. visual del lado inferior del papel de ensayo.

309227 - 9 -



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse
5. constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en EE.UU. de A. n° 344.256, con fecha de 12 de febrero de 1964,
10. acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, para "Método de preparación de dispersiones gelificadas de polímeros uretanos ";
15. caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Método de preparación de dispersiones gelificadas de polímeros uretanos terminados en hidroxilos aptas para su empleo en la producción de revestimientos de polímeros de uretano no penetradores caracterizado por comprender (1) la
20. formación de la dispersión del gel polímero de uretano terminado en hidroxilo de viscosidad inferior a D por mezcla y reacción de un poliisocianato orgánico con un polioliol en presencia del disolvente, (2) la formación de la dispersión del gel de polímero de uretano terminado en hidroxilo de viscosidad superior
25. a H por mezcla y reacción de un poliisocianato orgánico con un polioliol en presencia del disolvente, y (3) el mezclado de las resultantes dispersiones para producir una dispersión que tenga una viscosidad del orden de D a H y un número hidroxilo de 30 a 40.
30. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por-



que las reacciones formadoras de polímero se llevan a cabo en presencia de un compuesto organo-estannico como catalizador.

5. 3.- Método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se forma una carga maestra de polímero de polioliol-diisocianato, en la que predominan los grupos hidroxilos, en presencia de un disolvente orgánico y de un catalizador para la reacción, bajo condiciones tales que se forma una solución de baja viscosidad, después de lo cual se reaccionan porciones separadas de la solución con adicional isocianato o prepolímero terminado en isocianato para producir respectivamente una dispersión gelificada de viscosidad inferior a D y una dispersión gelificada de una viscosidad superior a H, que se mezclan luego.
10. 4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque se emplea del 0,05 al 0,2% (sobre el peso de los reactivos) de catalizador en la producción del polímero de la carga maestra, y del 0,0001 al 0,001 % en las siguientes reacciones.
15. 5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque las reacciones se efectúan a temperaturas de 50 a 75°C.
20. 6.- "Método de preparación de dispersiones gelificadas de polímeros uretanos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.
25. Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
ALLIED CHEMICAL CORPORATION.

J. GOMEZ VESPA Y MODE
e. r.

11 FEB. 1965