

IV.

C. NS 213

323011



323011

PATENTE DE INTRODUCCIÓN

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española - con domicilio en BARCELONA, Avda. José Antonio Primo de Rivera, nº 654,

por :

"Procedimiento para la obtención de polímeros de uretano de poliéster de peso molecular elevado".

====;oOo:====

Memoria descriptiva

La presente patente se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros de uretano de poliéster de peso molecular elevado.

Ya es conocida la obtención de ppoliglicoléteres provistos

323011

FEB. 2



de uno ó más grupos terminales hidroxilo por polimerización de óxi-  
dos alquilénicos, por ejemplo óxido de etileno, ó por adición quími-  
ca de óxidos de alquileo a alcoholes mono- ó polifuncionales tales  
como el alcohol estearilo, el etilenglicol, el trimetilolpropano, el  
5 pentaeritrito, etc. Estos poliglicoléteres son generalmente solubles  
en agua y solventes orgánicos, excepto en hidrocarburos alifáticos y  
cicloalifáticos tales como la gasolina y el ciclohexano. El peso mo-  
lecular de estos productos es variable, dependiendo de su modo de fa-  
bricación.

10 De acuerdo con el procedimiento de la presente patente, se  
ha encontrado que los poliglicoléteres de peso molecular de al menos  
500, provistos de al menos dos grupos terminales hidroxilo, pueden  
reaccionar con isocianatos alifáticos ó aromáticos, mono- ó polifun-  
cionales. Los nuevos productos de reacción obtenidos pueden emplear-  
15 se para la fabricación de plastificantes, lubricantes, plásticos,  
materiales esponjosos, formadores de geles, agentes espesantes, auxi-  
liares para la industria textil, y parecidos.

En la reacción antedicha pueden emplearse, como poliglicol-  
éteres, polímeros ó productos de adición de óxidos de alquileo.  
20 Ejemplos de isocianatos son los monocianatos alifáticos y aromáticos  
tales como el isocianato de clorohexilo, el isocianato de fenilo, y  
los isocianatos polifuncionales apropiados tales como, por ejemplo,  
el diisocianato de hexametileno, el diisocianato-1,5-naftaleno, el  
diisocianato de toluileno, el diisocianato de 4,4'-difenilmetano, el  
25 diisocianato de 1,4-fenileno y el 4,4'-difenildiisocianato. Según el  
éter de poliglicol y la naturaleza y cantidad de isocianatos usados  
en la reacción, se obtienen productos que comparados con las materias  
primas, presentan propiedades modificadas que abren nuevos campos de  
aplicación.

30 Así, por ejemplo, la reacción de poliglicoléteres y monoiso-



cianatos aromáticos ó alifáticos (dependiendo del peso molecular del éter de poliglicol y de la naturaleza y cantidad del isocianato) da lugar a productos que lo mismo pueden ser insolubles en agua (no obstante lo son en solventes orgánicos) que solubles en agua fría pero  
5 no en agua caliente. Los productos pueden usarse como plastificantes y lubricantes, además como emulsionadores si en su fabricación se ha usado un isocianato alifático de cadena larga, por ejemplo el isocianato de estearilo. En algunos casos, especialmente cuando se trabaja con isocianatos aromáticos, la adición química de los isocianatos a  
10 los grupos hidroxilo tiene lugar con desarrollo de calor cuando se ponen en contacto los componentes. En todos los casos es posible convertir a altas temperaturas todos los grupos hidroxilo en grupos uretano; si hay presentes isocianatos volátiles, la reacción puede llevarse a cabo mediante aplicación de presión.

15 Si se emplean poliglicoléteres que contengan dos grupos hidroxilo en la molécula e isocianatos polifuncionales, por ejemplo bifuncionales, se obtienen productos de mayor peso molecular y de carácter resinoso ó termoplástico. Los productos de este tipo son solubles en solventes orgánicos, excepto en hidrocarburos alifáticos. Los productos obtenidos por reacción de poliglicoléteres de peso molecular  
20 relativamente bajo y de diisocianatos son, generalmente, insolubles en agua pero solubles en solventes orgánicos. No obstante, los productos derivados de poliglicoléteres de alto peso molecular, son solubles en agua y en solventes orgánicos. Debido a su compatibilidad  
25 con muchas sustancias poliméricas sintéticas ó naturales y a su no volatilidad, los productos pueden usarse, ventajosamente, como aditivos para lacas y plásticos.

La reacción de poliglicoléteres provistos de tres ó más grupos hidroxilo terminales con cantidades equivalentes de isocianatos polifuncionales, da lugar a plásticos insolubles de enlaces cru-  
30



zados. Las propiedades de estos plásticos dependen, sustancialmente, de las materias primas usadas en su preparación. Como regla, se obtienen productos duros a la temperatura ambiente, cuando las materias primas tienen un grado elevado de enlaces cruzados, por otra parte se  
5 obtienen productos de propiedades elásticas parecidas a las de la goma, cuando se emplean materias primas de un bajo contenido de enlaces cruzados. Preferiblemente, se preparan productos duros a partir de poliglicoléteres de bajo peso molecular, p.e. de 500 a 1.000, mientras que se emplean poliglicoléteres de alto peso molecular, p.e.  
10 de 3.000 a 15.000, para la preparación de elastómeros.

Los plásticos son de interés por sus características de hinchazón. Por ejemplo, es posible, según el procedimiento de esta patente, preparar productos elásticos parecidos a la goma completamente indiferentes a los hidrocarburos alifáticos, sin embargo, dichos productos se hinchan en contacto con el agua.  
15

Cuando se usan isocianatos polifuncionales en cantidades más pequeñas que las correspondientes equivalentes, sólo tiene lugar un aumento parcial del peso molecular. Los poliglicoléteres modificados por isocianatos así obtenidos, contienen aún grupos hidroxilo  
20 libres. En relación con la cantidad de poliisocianato añadida, es posible preparar de esta forma, a semejanza de la reacción de poliglicoléteres bifuncionales, productos solubles en agua ó en disolventes orgánicos, ó solubles en solventes orgánicos pero insolubles en agua. Otra posible variación consiste en el uso suplementario de monoisocianatos alifáticos ó aromáticos que reaccionan con los grupos hidroxilo  
25 residuales. En orden inverso, los poliglicoléteres pueden reaccionar parcialmente, primero con monocianatos y a continuación, siguiendo la reacción del resto de los grupos hidroxilo, con los isocianatos polifuncionales. Los representantes solubles de esta clase  
30 de compuestos pueden usarse para un gran número de aplicaciones. Son



apropiados, por ejemplo, como agentes espesantes, auxiliares de la industria textil, plastificantes para lacas y plásticos, agentes de impregnación para la madera y productos de adición en la fabricación de minas para lápices.

5                   Se obtienen productos de considerable importancia por reacción de éteres de poliglicol polifuncionales e isocianatos polifuncionales en cantidades mayores que aquellas requeridas para saturar los grupos hidroxilo presentes. De esta forma pueden obtenerse poliglicoléteres modificados por isocianato, empleando dos veces la  
10                   cantidad equivalente de isocianatos polifuncionales.

                  Estos poliglicoléteres modificados por isocianatos contienen grupos isocianato libres en la molécula y son apropiados para numerosas reacciones posteriores debido a la alta reactividad de los grupos NCO libres. Por vía de ejemplo puede mencionarse la reacción  
15                   de dichos productos con agua, produciendo agua en forma de humedad atmosférica sobre capas finas de éteres de poliglicol modificados por isocianatos, obteniéndose películas y hojas insolubles dentro de un corto ó largo periodo de tiempo, que depende de la reactividad del isocianato empleado; la reacción de naftaleno-1,5-diisocianato en  
20                   una atmósfera de humedad relativa igual a un 50 %, se completa transcurridas dos horas. Las películas y hojas obtenidas poseen propiedades parecidas a las del papel ó a las de la goma elástica y se distinguen por su destacada hinchazón. Dichos productos son completamente indiferentes a los hidrocarburos alifáticos, pudiéndose aplicar en  
25                   los campos en donde es necesaria dicha propiedad, por ejemplo para recubrir tubos ó tanques para gasolina. La capacidad de estos nuevos productos para hincharse con agua puede utilizarse si se requiere una contrafuerza de los materiales soporte tales como papel, géneros y películas de altos polímeros plásticos, para lo cual las películas  
30                   u hojas se ponen en contacto con agua ó con la humedad atmosférica.



La hinchazón de la capa formada por poliglicoléter modificado por isocianato sobre dichos materiales, da lugar muchas veces a que se abovede en menor ó mayor extensión, compensando así cualquier contrafuerza. Por ejemplo, se impide que el papel carbón para máquinas  
5 de escribir, se arrolle sobre sí mismo, mediante un tratamiento apropiado con los nuevos productos.

Los poliglicoléteres modificados por isocianatos, especialmente los de peso molecular superior a 2.000, son solubles en agua. No obstante, estas soluciones no son estables debido a la elevada re-  
10 actividad del grupo isocianato en el agua. El espesamiento ó la formación de gel con el aumento de peso molecular tiene lugar dentro de intervalos de algunos minutos, dependiendo del contenido sólido de la solución. Es suficiente una proporción de un 4 % de un poliglicoléter de peso molecular de 4.030 (obtenido por adición de óxido de  
15 etileno a trimetilolpropano) para formar una masa gelatinosa. Si se usan cantidades más pequeñas, entonces la solución se espesa.

El enlace transversal de grupos carbamida va acompañado de desprendimiento de óxido de carbono. Tal forma de reacción puede utilizarse en la fabricación de materiales celulares. Los poliglicoléteres modificados por isocianato se mezclan íntimamente con una cantidad de agua suficiente para que reaccione el exceso de isocianato presente, preferiblemente en medio alcalino, por ejemplo, fenolatos alcalinos ó mejor aminas terciarias; en cantidades de un 2 % calculado sobre el poliglicoléter modificado por isocianato, facultativa-  
20 mente con la ayuda de un emulsionador, dan lugar a una masa que se expansiona rápidamente y solidifica en forma de un material celular insoluble. Por otra parte, también pueden obtenerse materiales celulares en una sola fase, partiendo de poliglicoléteres que han reaccionado con los otros componentes. El procedimiento de la presente  
25 patente proporciona innumerables posibilidades de variación debido  
30



al gran número de poliglicoléteres e isocianatos polifuncionales que pueden usarse como materias primas. Pueden obtenerse materiales celulares de propiedades físicas muy diferentes, escogiendo convenientemente los reactivos. No obstante, todos estos materiales se distinguen en gran ó pequeña escala por una destacada capacidad de hinchazon en agua y en otros solventes. La reacción de poliglicoléteres modificados por isocianatos para formar productos insolubles, puede llevarse a cabo posteriormente con di- ó poliaminas alifáticas ó aromáticas. Por ejemplo, sobre un soporte puede obtenerse una película ó recubrimiento insolubles sometiendo el poliglicoléter modificado por isocianato aplicado al soporte, a los vapores de las aminas mencionadas, como p.e. de etilendiamina. De esta forma pueden obtenerse diafragmas para bombas de gasolina.

Los poliglicoléteres modificados por isocianato obtenidos según el procedimiento de la presente patente tambien pueden usarse en la fabricación de plásticos compactos. Para este fin, se emplean glicoles ó alcoholes polivalentes, primarios ó secundarios, además se emplean, preferiblemente, diaminas ó aminas polivalentes, primarias ó secundarias como agentes de enlace cruzado en lugar de agua. Debido a la gran proporción de isocianato y a la diferente disposición del isocianato en la estructura molecular, las propiedades físicas de estos plásticos difieren de las que presentan los preparados a partir de cantidades equivalentes de isocianatos polifuncionales.

Además, los poliglicoléteres modificados por isocianatos son valiosos productos intermediarios para un gran número de reacciones posteriores. Por ejemplo, pueden añadirse químicamente sin dificultades N,N'-dialquilaminoetanoles, formando así poliglicoléteres básicos. Estos poliglicoléteres básicos pueden transformarse en cuaternarios mediante haluros, por lo que se obtendrán nuevas clases de

323011



compuestos. El uso de epíclorhidrina da lugar a grupos terminales  
óxido de alquileo que pueden usarse para aplicaciones adicionales.  
Pueden obtenerse plásticos de nuevas propiedades a partir de diha-  
luros, p. e. del 1,4-diclorobuteno. Por adición química de alcoholes  
5 grasos, se obtienen sustancias con propiedades emulsionadoras. Las  
antedichas modificaciones pueden citarse como ejemplos de reacciones  
que proporcionan nuevas clases de compuestos.

En la reacción de poliglicoléteres e isocianatos polifun-  
cionales tiene lugar, algunas veces, una reacción demasiado vigorosa  
10 sa y una insolubilización de la mezcla de reacción. Este curso de la  
reacción ocurre fácilmente cuando se emplean poliglicoles que contie-  
nen álcali libre a partir de su preparación. Se evita satisfactoria-  
mente una reacción demasiado vigorosa así como una insolubilización,  
llevando a cabo la reacción de poliglicoléteres funcionales e isocia-  
15 natos polifuncionales en presencia de sustancias de reacción ácida  
ó sustancias capaces de formar ácido, por ejemplo, por la acción del  
agua ó del calor. Son suficientes cantidades muy pequeñas de dichas  
sustancias, inferiores a un 0,5 % y frecuentemente de sólo 0,05 %,   
calculadas sobre el poliglicoléter, para asegurar un curso uniforme  
20 de la reacción. Sustancias a propósito para dicho fin son p. e.,  
cloruros ácidos orgánicos e inorgánicos tales como el cloruro de ace-  
tilo, el cloruro de propionilo, el cloruro de oxalilo, el cloruro de  
ácido adípico, el cloruro de benzoilo, el tri- y pentacloruro de fós-  
foro, el oxícloruro de fósforo, el tetracoloruro de estaño, además  
25 anhídridos ácidos inorgánicos tales como el dióxido de azufre y el  
tríóxido de azufre. Puede hacerse una referencia adicional a la bu-  
tadieno sulfona que se descompone en butadieno y dióxido de azufre  
a elevadas temperaturas. La acción de las antedichas sustancias tie-  
ne lugar en varias direcciones:

30 (1) Evitan la polimerización del grupo isocianato.

323011<sup>2</sup> F



(2) Ejercen una influencia retardadora sobre la velocidad de reacción entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo de los poliglicoléteres.

(3) La acción inhibidora de la polimerización sobre los grupos isocianato se mantiene en el producto final ó intermediario, justamente despues de completarse la reacción.

El último punto es de importancia respecto a la capacidad de almacenaje de los poliglicoléteres modificados por isocianato, que pueden manipularse fácilmente con tal que se excluya la humedad atmosférica.

En aquellos casos en que las sustancias ácidas que impiden la polimerización y retardan la velocidad de reacción, pueden interferir en las reacciones posteriores, puede compensarse su acción en cualquier momento por adición de agentes alcalinos, como p. e. aminas terciarias. Estos agentes alcalinos pueden incorporarse a los poliglicoléteres modificados por isocianatos ó pueden actuar sobre ellos exteriormente, por ejemplo en forma de gases. Por ejemplo si sobre un soporte debe producirse una película ó una hoja, a partir de un poliglicoléter modificado por isocianato estabilizado, la reacción con la humedad atmosférica puede acelerarse sustancialmente poniendo en contacto el poliglicoléter modificado por isocianato aplicado sobre el soporte, con una atmósfera gaseosa, por ejemplo que contenga vapores de hexahidrodimetilanilina.

A continuación se ilustra el procedimiento de la presente patente con los siguientes ejemplos, sin carácter limitativo, en los que las partes expresan pesos.

EJEMPLO 1  
=====

50 partes de un poliglicoléter, obtenido por adición química de 8,5 mols de óxido de etileno a un mol de trimetilolpropano,



se hacen reaccionar con 16,8 partes de diisocianato de hexametileno a 120 °C. durante dos horas. La masa fundida se vuelve viscosa. Se obtiene una resina ligeramente amarilla que, una vez enfriada, es insoluble en agua caliente ó fría y forma soluciones viscosas en acetona, benceno, cloroformo y acetato de etilo. La resina puede usarse como agente de adición para lacas y plásticos, por ejemplo los preparados a base de nitrocelulosa.

EJEMPLO 2  
=====

10                    500 partes de un poliglicoléter obtenido por adición de 8,5 mols de óxido de etileno a un mol de trimetilolpropano se hacen reaccionar con 196 partes de isocianato de fenilo. Una vez terminada la reacción exotérmica, la mezcla se agita a 150 °C. durante una hora. El aceite viscoso resultante (481 partes) es insoluble en agua pero se disuelve en solventes orgánicos. Dicho aceite no es volátil y es compatible con nitrocelulosa, acetobutirato celulósico, triacetato celulósico, bencil celulosa, acetato de polivinilo, copolímeros del cloruro de vinilo y acetato de polivinilo, pudiéndose emplear con éxito como plastificante de dichas sustancias. El producto de reacción tiene una temperatura crítica de 249 °C, el punto de ignición es de 284 °C. El producto presente buenas propiedades lubricantes.

EJEMPLO 3  
=====

25                    300 partes del poliglicoléter descrito en el ejemplo 2 se hacen reaccionar con 266 partes de 6-clorohexilisocianato a 120-150 °C. hasta obtener una fusión homogénea que se agita a 150 °C durante una hora. Se separa, bajo vacío, el exceso de isocianato por calentamiento. Se obtienen 540 partes de un aceite de viscosidad media insoluble en agua pero soluble en disolventes orgánicos. El aceite no es volátil y es compatible con nitrocelulosa, acetobutirato celu-



323011

lósico, triacetato celulósico, bencil celulosa, goma plorurada, acetato de polivinilo, copolímeros del cloruro de polivinilo, y acetato de polivinilo, pudiéndose emplear con éxito como plastificante de dichos productos. Además, el aceite tiene buenas propiedades lubricantes.

5

EJEMPLO 4  
=====

50 partes de un poliglicoléter obtenido por adición de 9 mols de óxido de etileno a 1 mol de trimetilolpropano, se hacen reaccionar con 34 partes de isocianato de estearilo a 140 °C durante cuatro horas. La pasta resultante forma suspensiones turbidas en agua fría y es insoluble en agua caliente. La sustancia puede emplearse para emulsificar con agua, p. e. grasas, aceites e hidrocarburos.

10

EJEMPLO 5  
=====

Se obtienen productos poliméricos de solubilidad variable haciendo reaccionar un poliglicoléter preparado a partir de trimetilolpropano y óxido de etileno, que tiene un peso molecular de 4.030, con diisocianato de hexametileno. El proceso de preparar dicho producto polimérico se lleva a cabo como sigue:

15

100 partes del poliglicoléter se deshidratan a 150 °C. y bajo vacío de 1 mm Hg durante una hora, a continuación se enfrían a 45 °C y se le añade un 0,25 % de cloruro de acetilo; 15 minutos después de dicha adición, se introduce diisocianato de hexametileno en la fusión, la cual se agita continuamente y, simultáneamente, se la calienta a 80 °C. Después de una mezcla total de los reactivos, que generalmente tiene lugar en 10 minutos, la mezcla se echa en una vasija que puede cerrarse, y se completa la reacción en la vasija por calentamiento a 80 °C durante seis horas. Se obtienen los productos reseñados en la siguiente tabla :

25

30



Producto n°	Gramos de hexametilén diisocianato por 100 gramos del poliglicoléter	Viscosidad n° Z <sub>n</sub> solventes agua	Solubilidad	
			Agua	Metanol
5 1 . . . .	3.6	33.9	soluble	soluble
2 . . . .	3.7	38.2	"	"
3 . . . .	3.8	51.0	"	"
4 . . . .	3.9	. . . . .	insoluble en agua fría soluble en agua tibia ó caliente	"
5 . . . .	4.0	. . . . .		
10 6 . . . .	4.1	. . . . .		
7 . . . .	4.2	. . . . .		
8 . . . .	4.4	. . . . .	insoluble	insoluble

15                    Todas estas resinas modificadas por isocianato eran, altamente viscosas e hilables, duras a la temperatura ambiente y presentaban una estructura concoide. Al igual que el poliglicoléter usado en su preparación, todos los productos se distinguen por una insolubilidad completa en los hidrocarburos alifáticos. Las soluciones acuosas de estos productos pueden emplearse como auxiliares textiles y para impregnar madera, especialmente en la preparación de lápices. Además, los productos pueden utilizarse con éxito en la preparación de minas para lápices y como plastificantes para plásticos y lacas.

EJEMPLO 6

=====

25                    Una cera de peso molecular 4.030, preparada a partir de trimetilolpropano y óxido de etileno; se deshidrata tal como se indica en el ejemplo 5 y se le añade cloruro de acetilo. Luego se mezcla la cera con diisocianato de toluileno (6,48 partes por 100 partes de cera), la mezcla se echa en un molde donde se completa la reacción me-

30



diante calentamiento a 100 °C durante seis horas. Se obtiene un plástico con enlaces transversales, insoluble en agua y en solventes orgánicos y con propiedades parecidas a las de la goma, especialmente a temperaturas por encima del punto de ablandamiento de la resina usada

5 (48 °C). El producto es de importancia debido a su incapacidad de hincharse en hidrocarburos alifáticos y su capacidad de hinchazón en agua.

El uso de 7,82 partes de naftaleno-1,5-diisocianato, ó de 6,25 partes de diisocianato de hexametileno por 100 partes de cera, da como resultado la formación de plásticos con enlaces transversales similares. Mediante moldeo pueden obtenerse artículos conformados.

10

EJEMPLO 7  
=====

100 partes de poliglicoléter, que tiene un peso molecular de 4.030, preparado a partir de trimetilol propano y óxido de etileno,

15 se hacen reaccionar con 16,9 partes de naftaleno-1,5-diisocianato después de deshidratación y adición de cloruro de acetilo como se ha descrito en el ejemplo 5. Al objeto de asegurar una fusión homogénea se añade el isocianato a una temperatura de 125-130 °C y una vez fundido el isocianato, la fusión se calienta a 80-100 °C durante dos horas,

20 mientras se continúa agitando. El producto que se obtiene de la reacción es un poliglicoléter modificado por isocianato y con tres grupos isocianato reactivos por un mol de poliglicoléter. Aplicando una solución de este producto en acetona (al 75 %) sobre una placa de vidrio, se obtiene una película gomosa elástica que puede separarse del

25 soporte. La película presenta propiedades notorias de hinchazón que se determinan sobre una laminilla de 0,25 mm de espesor y un área de 9 cm<sup>2</sup> por hinchazón a la temperatura ambiente en los diversos solventes que se reseñan en la tabla siguiente. La medición del grado de hinchazón, es el cociente de área de la laminilla hinchada (F) y el

30 área de la laminilla antes de hincharse (F<sub>0</sub>).

32301<sup>12</sup>



Solventes	Cociente de hinchazón F/F <sub>0</sub>		
	Película de: poliglicoléter de PM 4030 + 16,9 partes e.p. de naftaleno-1,5-diisocianato por 100 gr. de polímero	Película de: poliglicoléter de PM 8950 + 9,4 partes e.p. de naftalendiisocianato por 100 gr. de polímero	
5			
	Agua . . . . .	2,05	2,90
	Etanol . . . . .	1,48	1,11
10	Metanol . . . . .	1,09	2,36
	Acetona . . . . .	1,65	2,20
	Dietiléter . . . . .	1,17	1,03
	Tetracloruro de carbono . . . . .	1,48	1,20
	Cloruro de metileno.	3,00	4,12
15	Dimetilformamida . .	2,67	. . . . .
	Benceno . . . . .	1,82	2,71
	Gasolina . . . . .	1,03	1,00
	Ciclohexano . . . . .	. . . . .	1,00

20

Pueden obtenerse hojas de características de hinchazón a partir del antedicho poliglicoléter y 13 partes de diisocianato de toluileno por 100 partes de cera. La reacción de tal poliglicoléter modificado por diisocianato con la humedad atmosférica es preferible llevarla a cabo a temperaturas moderadamente elevadas, por ejemplo, a 50 °C, ya que dicho poliglicoléter modificado por diisocianato cristaliza a la temperatura ambiente dando lugar a la formación de películas de superficie áspera. Esta cristalinidad es aún más notable en poliglicoléteres de alto peso molecular modificados por isocianato, por ejemplo el obtenido por reacción de un poliglicoléter de peso mo-

30



lecular 8950, preparado a partir de pentaeritrita y óxido de etileno, con 9,4 partes de naftaleno-1,5-diisocianato por 100 partes de cera. Las películas producidas a partir de este último tipo de poliglicoléter modificado tienen características de hinchazón más notables (véase tabla), no obstante, sin presentar diferencias importantes del producto antes descrito obtenido mediante 60,9 partes de naftaleno-1,5-diisocianato.

EJEMPLO 8

=====

10                   100 partes de un poliglicoléter de peso molecular 4030, preparado por adición de óxido de etileno a trimetilol propano, se hacen reaccionar con 0,5 % de butadienosulfona a 150 °C, y bajo vacío de 1 mm Hg después de deshidratación durante una hora. La mayor parte de la butadieno sulfona se descompone al cabo de treinta minutos. Para  
15                   separar los ingredientes volátiles se repite el tratamiento por vacío durante un corto tiempo, hasta que la fusión queda libre de burbujas, después de lo cual se añaden 14 partes de diisocianato de toluileno mientras se continúa la agitación a 80 °C y se completa la reacción calentando la fusión a la misma temperatura durante otra hora.  
20                   Se obtiene un poliglicoléter modificado por isocianato que contiene un 3,2 % de grupos NCO. El producto es estable en atmósfera completamente seca. La cristalización tiene lugar a la temperatura ambiente, el producto es líquido a temperaturas moderadamente elevadas. Los grupos NCO libres hacen que el éter de poliglicol modificado por isocianato sea apropiado para ser usado como producto intermediario en posteriores reacciones. La reacción del producto en capa fina con la humedad atmosférica para formar películas gomelásticas ya se ha descrito en el ejemplo 7. Se logran otros efectos por agitación del producto en agua. Para ello se emplea preferiblemente, una solución de isocianato en acetona ó tetrahidrofurano. Luego, después de la preparación  
25  
30

323011

72 FEB



de la solución acuosa, el último solidifica en un gel insoluble. La solidez del gel aumenta con la cantidad usada de poliglicoléter modificado por isocianato. Cuando se emplea un 4 % de poliglicoléter modificado por diisocianato, se obtiene un aceite sólido donde un

5 3 % de poliglicoléter modificado por diisocianato causa la formación de un líquido viscoso espeso. La formación de gel va acompañada de desprendimiento de dióxido de carbono que puede notarse por la formación de burbujas en el gel, especialmente cuando se emplean grandes cantidades de isocianato. La reacción puede adaptarse, ventajosamente, para el espesado de soluciones ó emulsiones acuosas.

10

EJEMPLO 9

=====

El poliglicoléter modificado por isocianato obtenido de acuerdo con el ejemplo 8, que contiene un 3,2 % de grupos NCO, puede emplearse con éxito en la fabricación de plásticos. 100 partes de

15 poliglicoléter modificado por isocianato se hacen reaccionar con 6,8 partes de dimetilaminoetanol a 80 °C. Se obtiene un poliglicoléter que contiene átomos de nitrógeno terciario terminales. Mezclando este producto intermediario básico con un 5 % de 1,4-diclorobutano se

20 obtiene en una reacción exotérmica, un plástico insoluble con enlaces transversales.

EJEMPLO 10

=====

100 partes de poliglicoléter modificado por isocianato obtenido según el ejemplo 8, que contiene 3,2 % de grupos NCO se mezcla con un 2 % de agua y un 2 % del producto preparado por adición

25 de isocianato de fenilo a N,N'-dimetilamino etanol a temperatura moderadamente elevada a la cual el producto está en forma líquida. La masa se expande por la acción del dióxido de carbono desprendido de los grupos NCO libres y el agua, solidificándose, eventualmente, en

30 forma de un producto elástico celular. El producto tiene la notable



propiedad de hincharse en agua a una amplitud material que se determina un aumento del peso molecular 4 veces superior al peso molecular del material de partida. Despues de secar la esponja hinchada, se recupera el material de partida.

5

EJEMPLO 11  
=====

100 partes de un polímero de óxido de etileno con un número hidroxilo igual a 11,0 se deshidratan a 150 °C y a 1 mm de Hg durante una hora, mezclándose íntimamente, despues de haber enfriado a 80 °C, con isocianato de hexametileno en las cantidades indicadas en la siguiente tabla. La mezcla que se vuelve distintamente ya más viscosa pasados 10 minutos, se pasa a una vasiija en la que se completa la reacción por calentamiento a 80 °C durante 8 horas. Se obtienen productos de elevado peso molecular que presentan mayor viscosidad que los materiales de partida. Todos ellos son solubles en agua.

15

Ensayo n°	Gramos de hexametilendiisocianato por 100 gr de polímero de óxido de etileno	Viscosidad n° $\eta_{sp}$ medida en agua como solvente
polímero sin tratar	. . . . .	17
1 . . . . .	1,5	32.9
2 . . . . .	2,0	40.9

20

25

EJEMPLO 12  
=====

250 partes de un poliglicoléter de número hidroxilo 58,0, preparado por adición de óxido de etileno a pentaeritrita, se hace reaccionar con 0,725 partes de cloruro de acetilo y a continuación con 40 partes de diisocianato de toluileno despues de deshidratar por calentamiento bajo vacío a 50 °C. Se completa la reacción despues de

30



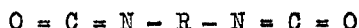
agitar durante una hora a 80 °C. El poliglicoléter modificado por isocianato resultante presenta las mismas propiedades, por ejemplo en agua, que el poliglicoléter modificado por diisocianato descrito en el ejemplo 8.

5

N O T A  
=====

Se reivindica como objeto de esta patente :

1. - Procedimiento para la obtención de polímeros de uretano de poliéter de peso molecular elevado, caracterizado por hacer reaccionar bajo condición sustancialmente anhidra un polialquilenéter-glicol de peso molecular superior a 1000 con un exceso molar de un compuesto de fórmula



15 en la que R es un hidrocarburo.

2. - Procedimiento para la obtención de polímeros de uretano de poliéter de peso molecular elevado, caracterizado por hacer reaccionar un polialquilenéter de un poliol de hidrocarburo alifático saturado, teniendo dicho polialquilenéter al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular de al menos 500, con un isocianato orgánico que contiene sólo radicales hidrocarburo y NCO.

3. - Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado en que dicho isocianato es un diisocianato.

4. - Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado en que la reacción tiene lugar en presencia de una sustancia ácida.

5. - Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado en que la mezcla de reacción contiene una sustancia capaz de engendrar ácido bajo las condiciones de reacción.

6. - Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado en que la mezcla de reacción contiene un exceso de dicho isocianato

30

323011<sup>12</sup> FEB



superior al requerido para reaccionar con todos dichos grupos hidroxilo.

5 7. - Procedimiento para la obtención de polímeros de uretano de poliéter de peso molecular elevado, caracterizado por hacer reaccionar un polialquileneterglicol de peso molecular de, al menos, 500 y un isocianato orgánico que contenga sólo radicales hidrocarburo y NCO.

8. - Procedimiento según la reivindicación 7 caracterizado en que dicha reacción tiene lugar en presencia de una sustancia ácida.

10 9. - Procedimiento para la obtención de polímeros de uretano de poliéter de peso molecular elevado, caracterizado por hacer reaccionar un polialquilenéter de un poliol de hidrocarburo alifático saturado, teniendo dicho polialquilenéter, al menos, dos grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular de al menos 500, y un isocianato orgánico que contiene al menos dos grupos NCO, y que contiene sólo radicales hidrocarburo y NCO, estando presente dicho isocianato en la mezcla de reacción en una cantidad superior a la requerida para reaccionar con todos los grupos hidroxilo de dicho éter; y por hacer reaccionar el polialquilenéter modificado por isocianato resultante con un miembro seleccionado del grupo consistente en agua y un componente orgánico que contenga al menos dos grupos que tengan hidrógeno activo en la molécula, siendo dichos grupos que contienen hidrógeno activo capaces de reaccionar con los grupos isocianato.

25 10. - Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que los grupos que contienen hidrógeno activo se seleccionan del grupo consistente en grupos hidroxil alcohólico, grupos amino primarios y grupos amino secundarios.

30 11. - Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que la reacción entre el isocianato y el polialquilenéter tiene lugar en presencia de una sustancia ácida.

323011/2 FEB



12. - Procedimiento para la obtención de polímeros de uretano de poliéter de peso molecular elevado, caracterizado por hacer reaccionar un polialquilenéterglicol de peso molecular de al menos 500, y un isocianato orgánico que contiene al menos dos grupos NCO y  
5 contiene sólo radicales hidrocarburo y NCO, estando presente dicho isocianato en la mezcla de reacción en una cantidad superior a la requerida para reaccionar con todos los grupos de dicho éter, y por hacer reaccionar el polialquileneterglicol modificado por isocianato resultante con un miembro seleccionado del grupo consistente en agua  
10 y un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos que tengan hidrógeno activo en la molécula, siendo dichos grupos que contienen hidrógeno activo capaces de reaccionar con los grupos isocianato.

13. - Procedimiento para la obtención de polímeros de uretano de poliéter de peso molecular elevado, caracterizado por hacer reaccionar un miembro seleccionado del grupo consistente en agua y un  
15 compuesto orgánico que contenga al menos dos grupos que contienen hidrógeno activo en la molécula, siendo dichos grupos que contienen hidrógeno activo capaces de reaccionar con grupos de isocianato, con un polialquilenéter de un polioliol de hidrocarburo alifático saturado, que  
20 tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular de al menos 500, y con un isocianato orgánico que contiene al menos dos grupos NCO, y que sólo contiene radicales hidrocarburo y NCO.

14. - Procedimiento según la reivindicación 13 caracterizado en que los grupos que contienen hidrógeno activo se seleccionan  
25 del grupo consistente en grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios, y grupos amino secundarios.

15. - Procedimiento para la obtención de polímeros de uretano de poliéter de peso molecular elevado.

Esta memoria consta de veinte páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA

FEB 2 1968

P. A.