

384796

PATENTE DE INVENCION

SECRETARIA
REGISTRACION
CLASE 808
SUBCLASE F

Le A 12 473-Sp.

384796₂₂

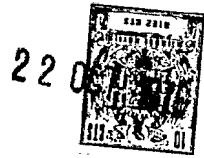


Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de dispersiones
acuosas de polimerizados.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk,
República Federal Alemana.



384796

1 La invención se refiere a dispersiones estables de polimerizados modificados a partir de monómeros olefinicamente insaturados y a un nuevo procedimiento para su producción.

5 Procedimientos para la producción de polimerizados y copolimerizados a partir de monómeros vinílicos por polimerización en emulsión son conocidos, emulsificándose uno o varios monómeros vinílicos en agua y provocándose la polimerización por adición de agentes iniciadores.

10 Para la emulsificación de los monómeros hidrófobos en agua, se necesitan emulsivos que, después de la polimerización, garanticen la estabilidad del latex formado.

15 Como emulsivos sirven los compuestos de bajo peso molecular que, además de un resto hidrófobo, poseen un centro hidrófilo y que tienen el carácter de jabones. Una desventaja de estos compuestos es su gran hidrofilia, su compatibilidad frecuentemente mala con el polimerizado formado, así como su capacidad de migración a causa de un peso molecular muy bajo que, por lo general, es de entre aproximadamente 100 y 300. Esto tiene como consecuencia, p. ej. la microheterogeneidad y la mala resistencia al agua de las
20 películas o recubrimientos obtenidos por desecamiento de látices de polimerizados producidos en emulsión.

25 Se consiguió un mejoramiento por la adición de monómeros, tales como ácido acrílico, ácido vinilsulfónico, acrilatos de dialquilaminoalquilo que permiten la estructuración de polimerizados con centros iónicos que forman látices esbables también



384796

1 en ausencia de emulsivos.

Sin embargo, tampoco en estos casos puede renunciarse del todo a la presencia de emulsivos, en vista de que los monómeros deben emulsificarse antes de la polimerización.

5 En cada caso, la utilización de los emulsivos usuales significa la introducción, en el polimerizado, de sustancias por si indeseadas de bajo peso molecular susceptibles de ser extraídas que también en y después de reacciones consecutivas con el polimerizado, quedan en éste inalteradas y así producen un empeoramiento de las propiedades del polimerizado.

10 Es conocido también realizar polimerizaciones en presencia de poliuretanos catiónicos de elevado peso molecular que contienen grupos de amonio cuaternarios o grupos de sulfonio terciarios, ejerciendo éstos una función de emulsivo. En cuanto a esos poliuretanos, sin embargo, se trata de productos de elevado peso molecular que de por sí son materiales sintéticos elásticos y como tales presentan resistencias a la tracción de 100 a 300 kp/cm². Los mismos son producidos según un procedimiento especial, alquilándose un poliuretano predominantemente lineal de elevado peso molecular en un disolvente orgánico y eliminándose subsiguientemente el disolvente orgánico por destilación, respectivamente reemplazándose éste por agua. El procedimiento para la producción de tales uretanos, es así relativamente costoso. El efecto emulsificante de los productos a menudo deja de desear todavía, dado que la tensión superficial de las sales y dispersiones acuosas de ellas preparadas con frecuencia

15

20

25

384796



1 asciende a más de 40 dinas/cm (comparese: Patentes alemanas
Nos. 1.184.946, 1.178.586 y la Patente alemana abierta
No. 1.544.892).

5 Además, son conocidos poliuretanos anió-
cos preparados a partir de ésteres de ácido bis-clorocarbónico
con ácidos diaminosulfónicos, que fueron propuestos como emul-
sivos. En vista de que estos productos no contienen un segmento
manifiestamente hidrófobo, su efecto emulsificante con respecto
a p.ej. estireno, cloruro de vinilo, éster butílico de ácido acrílico,
10 es bajo. Además, tampoco entran en consideración para la poli-
merización en emulsión por razones de precio (compárese Patente
alemana publicada No.1.044.404).

15 Finalmente son conocidas sales de uretano
interfacialmente activas, que fueron preparadas por reacción de
isocianatos alquílicos hidrófobos de elevado peso molecular con
p.ej. sales de ácidos aminocarboxílicos o sulfónicos. Se trata de
mono- o tambien de diuretanos con la usual estructura de emulsi-
vo y de un peso molecular inferior a 600 [compárese. E. Ulsperger,
Tenside 3, 1 (1966)].

20 Constituye el objeto de la presente invención,
un nuevo procedimiento de polimerización que excluye las citadas
desventajas de los procedimientos conocidos y que permite la pro-
ducción de dispersiones estables de polimerizados modificados a
partir de monómeros olefínicamente insaturados.

25 El problema fué solucionado de tal manera que,

384796

22 OCT. 1970



1 como emulsivos para la polimerización en emulsión de monómeros
olefínicamente insaturados, se aplican sales de oligouretano prepa-
radas a base de oligohidroxi-compuestos insolubles en agua. Sin
ningún peligro, los emulsivos pueden ser aplicados hasta en eleva-
5 das concentraciones y, a pesar de ello, no tienen ninguna influen-
cia desventajosa sobre los polimerizados formados. Con la apli-
cación de estos nuevos emulsivos, en muchos casos, se logra has-
ta un mejoramiento de las propiedades de los polimerizados, p. ej.
un mejoramiento de la elasticidad y de la resistencia a la abrasión,
10 así como una disminución de la hinchabilidad en disolventes orgáni-
cos. Las sales de oligouretano no solamente actúan como emulsivos,
sino que al mismo tiempo producen una modificación del polimeriza-
do de olefina.

Por consiguiente, constituye el objeto de la
15 invención un procedimiento para la producción de dispersiones acuo-
sas de polimerizados a partir de monómeros olefínicamente insatu-
rados en presencia de agentes formadores de radicales y en presen-
cia de emulsivos conteniendo grupos uretano; caracterizado porque
se someten a la polimerización
20 5 a 95 % en peso de por lo menos un monómero olefínicamente insa-
turado polimerizable, en presencia de
5 a 95 % en peso de una o varias sales de oligouretano de un peso mole-
cular medio de 1500 a 20 000 (preferiblemente de 2000 a
10 000) y de una resistencia a la tracción inferior a 20 kp/cm²,
25 preparadas a base de oligohidroxi-compuestos insolubles en

384796



1 agua de un peso molecular de 400¹ a 5000.

Bajo oligouretanos se entienden tales compuestos que contienen, en el medio estático, por lo menos 2 y a lo sumo aproximadamente 10 grupos uretano. Si, además de grupos uretano, existen también grupos úrea, la suma de los mismos debe ser de aproximadamente 10 como máximo. Son preferidos productos que tienen 3 a 8 de tales grupos. El peso molecular medio es por lo menos de aproximadamente 1500 y a lo sumo de aproximadamente 20000. Son preferidos los pesos moleculares de entre 2000 y 10000. Por consiguiente, no existen macromoléculas de poliuretano. Conforme a ello, los productos tampoco tienen carácter de plástico. Su resistencia a la tracción en estado secado es en cada caso inferior a 20 kp/cm², preferiblemente inferior a 5 kp/cm².

En la mayoría de los casos, se trata de productos tenazmente plásticos que no forman películas autosustentadas.

Para la preparación de las sales de oligouretano a aplicar según el invento, entran en consideración compuestos de los siguientes grupos:

- 20 1) Compuestos con grupos hidroxilo en la posición final y de un peso molecular entre 400 a 5000, de preferencia, poliéteres, poliacetales, politioéteres, poliésteres, ésteres de poliéter, poliamidas, amidas de poliéster, pero también hidrocarburos, p. ej. polibutadieno.

25 Como poliéteres sean mencionados p. ej. los

- 7 -
384796



1 productos de polimerización del óxido de estireno,
del óxido de etileno, del óxido de propileno, del tetra-
hidrofurano, del óxido de butileno, de la epiclora-
hidrina, así como sus productos de copolimerización
5 y de polimerización por injertos, así como los poliéteres
obtenidos por condensación de alcoholes polivalentes o
de sus mezclas y los poliéteres obtenidos por alcoxi-
lación de alcoholes, aminas, poliaminas, aminoalcoholes
polivalentes. Puede encontrar aplicación también el poli-
10 propilenglicol isotáctico. Los productos con elevado con-
tenido de óxido de alquileo son inapropiados, siempre
que conduzcan a poliuretanos hidrosolubles.

Como poliacetales entran en consideración,
p. ej. los compuestos preparables a partir de glicoles, ta-
15 les como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-
difetil-dimetilmetano, hexandiol y formaldehído. Pueden
prepararse poliacetales apropiados también por polimeri-
zación de acetales cíclicos.

Entre los politioéteres sean citados
20 particularmente los productos de condensación de tio-
diglicol con sí mismo y/o con otros glicoles,
ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos amino-
carboxílicos o aminoalcoholes. Según los cocomponen-
tes, en cuanto a los productos, se trata de politio-
25 éteres mixtos, de ésteres de politioéter, de amidas de éster de



384796

1 politioéter. Tales compuestos polihidroxilo pueden ser aplicados también en forma alquilada, respectivamente en mezcla con agentes de alquilación.

5 Entre los poliésteres, amidas de poliéster y poliamidas cuentan los condensados predominantemente lineales o ramificados obtenidos a partir de ácidos carboxílicos polivalentes saturados e insaturados, respectivamente de sus anhídridos, y de alcoholes, aminoalcoholes, diaminas y poliaminas polivalentes saturados e insaturados y sus mezclas, así como p.ej. politereftalatos o policarbonatos. También poliésteres a partir de lactonas, p.ej. ϵ -caprolactona, o de ácidos hidroxicarboxílicos. Los poliésteres pueden tener grupos finales hidroxilo o carboxilo. Para su sintetización pueden emplearse o emplearse concomitantemente, como
10 componente alcohólico, también polimerizados o condensados de elevado peso molecular, tales como p.ej. poliéteres, poliacetales, polioximetilenos. Los poliésteres insaturados pueden estar injertados con monómeros vinílicos.

20 Componentes de sintetización particularmente apropiados para poliésteres son: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 2,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, ciclohexandimetanol, 1,4-dihidroxi-ciclohexano, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol, pentaeritrita, butandiol, bis-hi-
25



384796

1 droxietildiano, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico,
ácido subérico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico,
éster dimetílico de ácido tereftálico, éster bis-glicólico de
ácido tereftálico, anhídrido de ácido maléico, ácido fumárico,
5 ácido 6-hidroxicaproico, ácido 4-hidroxibenzóico, ácido tri-
melítico.

Tambien los compuestos polihidroxilo que
ya contienen grupos uretano o úrea, asi como polioles natura-
les eventualmente modificados, tales como aceite de ricino,
10 hidratos de carbono, son utilizables.

En principio, entran en consideración tam-
bien compuestos polihidroxilo que contienen átomos de nitró-
geno básicos, p.ej. aminas primarias polialcoxilados o poli-
éster, respectivamente politioéteres que contienen condensada
15 alquildietanolamina. Tambien pueden aplicarse compuestos con
átomos de halógeno reactivos incorporados por condensación,
p.ej. -clorohidrina de glicerina. Tambien tales compuestos
pueden estar presentes en forma alquilada, es decir, en la for-
ma de onio. Tambien pueden emplearse poliésteres con grupos
20 sulfonato y carboxilato incorporados, tales como los descritos
p.ej. en la Patente francesa No. 1,496,584.

Para la variación de la liofilia, respectiva-
mente de la hidrofobia y de las propiedades mecánicas de los
productos del procedimiento, pueden aplicarse mezclas de di-
25 ferentes compuestos polihidroxilo.

384796



1 cianatos con átomos reactivos de halógeno, tales como 2, 4-
diisocianato de 1-clorometil-fenilo, 2, 6-diisocianato de
1-bromometil-fenilo, diisocianato 4, 4'-difenílico de éter
3, 3-bis-clorometílico.

5 De preferencia especial son los diiso-
cianatos alifáticos y aralifáticos, así como los isómeros del
diisocianato de toluileno.

3) Glicoles, aminoalcoholes o diaminas

con grupos de sal o tales grupos que por una simple reacción
10 de alquilación o neutralización se transforman en grupos de sal
(grupos de sales potenciales). A ellos pertenecen:

a) glicoles o diaminas con grupos amino terciario, p. ej. aminas
primarias alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas
mono-, bis- o poli-oxalquiladas, tales como N-metildietanol-
15 amina, N-etil-dietanolamina, N-propil-dietanolamina, N-
isopropil-dietanolamina, N-butil-dietanolamina, N-isobutil-
dietanolamina, N-oleil-dietanolamina, N-estearil-dietanol-
amina, amina grasa de coco oxetilado, N-alil-dietanolamina,
N-metil-diisopropanolamina, N-etil-diisopropanolamina,
20 N-propil-diisopropanolamina, N-butil-diisopropanolamina,
N-ciclohexil-diisopropanolamina, N,N-dioxetilnilina,
N,N-dioxetiltoluidina, N,N-dioxetil- α -aminopiridina, N,N'-
dioxetil-piperacina, dimetil-bis-oxetilhidracina, N,N'-bis-
(β -hidroxi-etil)-N,N'-di-etil-hexahidro-p-fenilen-diamina,
25 N- β -hidroxi-etil-piperacina; aminas polialcoxiladas, tales como



384796

- 1 metil-dietanolamina oxpropilada; además, compuestos tales
como N-metil-N,N-bis- γ -aminopropilamina, N-(γ -amino-
propil)-N,N'-dimetiletilendiamina, N-(γ -aminopropil)-N-
metil-etanolamina, N,N'-bis-(γ -aminopropil)-N,N'-dimetil-
5 etilendiamina, N,N'-bis-(γ -aminopropil)-piperacina, N-
(γ -aminoetil)-piperacina, N,N'-bis-oxetilpropilendiamina,
2,6-diamino-piridina, dietanolamino-acetamida, dietanol-
amino-propionamida, N,N-bis-oxetil-fenil-tiosemicarbazida,
N,N-bis-oxetil-metil-semicarbazida, p,p'-bis-aminometil-
10 dibencilmetilamina, 2,6-diaminopiridina, 2-metil-(3-amino-
propil)-amino-etanol-(1);
- b) glicoles o diaminas con grupos sulfuro, tales como tiodiglicol,
sulfuro de bis-2-aminoetilo;
- c) glicoles o diaminas con átomos de halógeno cuaternizables,
15 respectivamente grupos R-SO₂, son p.ej. α -clorohidrina de
glicerina, monotosilato de glicerina, bis-bencenosulfato de
pentaeritrita, monometansulfonato de glicerina; aductos a par-
tir de dietanolamina o isocianatos aromáticos clorometilados o
halogenoisocianatos alifáticos, tales como N,N-bis-hidroxietil-
N'-m-clorometil-fenilúrea, N-hidroxietil-N'-clorohexilúrea
20 mono-cloroetil-uretano de glicerina, bromoacetildipropilen-
triamina, dietanolamida de ácido cloroacético;
- d) ácidos hidroxi- o amino-carboxílicos, tales como los ácidos
glicéricos, dihidroximaléico, dihidroxifumárico, tartárico,
25 cítrico, serina, ornitina, histidina, lisina, prolina, asparaguínico,



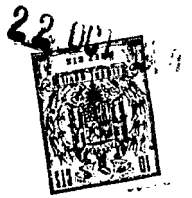
384796

- 1 glutámico, oxalúrico, anilidoacético, antranílico, 2-etilamino-
benzóico, 3-aminobenzóico, 4-aminobenzóico, N-fenilamino-
acético, 3,4-diaminobenzóico, 5-aminobenzol-dicarboxílico,
2-aminoetil-aminoetancarboxílico;
- 5 e) ácidos hidroxí- o amino-sulfónicos, tales como ácido 1,4-
butandiol-2-sulfónico, taurina, los ácidos 4,6-diaminobenceno-
disulfónico-(1,3), 2,4-diaminotoluen-sulfónico-(5), 4,4'-diamino-
difeníl-disulfónico-(2,2'), 2-aminofenol-sulfónico-(4), el ácido
sulfónico-(2) de éter 4,4'-diamino-difenílico, los ácidos 2-
10 aminoanisol-N-metanosulfónico, 2-aminodifenilamino-sulfónico,
etilenglicolsulfónico, 2,4-diaminobencenosulfónico, 6-aminohexil-
aminopropan-sulfónico;
- f) ácidos hidroxí- y amino-fosfínicos, ácidos hidroxí- y amino-
fosfónicos, ésteres de ácidos hidroxí- y amino-fosforosos e
15 hidroxí- y amino-fosfóricos, por ejemplo: ácido bis-(α' -
hidroxíisopropil)-fosfínico, ácido hidroxialcano-fosfónico,
éster bis-glicólico de ácido fosforoso, éster bis-glicólico de
ácido fosforico, éster bis-propilen-glicólico de ácido fosforico.
- 4) Monoisocianatos rompedores de cadena, tales como
20 isocianato de metilo, isocianato de etilo, isocianato de fenilo,
isocianato metoximetilo, isocianato de 2-cloroetilo, isocianato
de 6-clorohexilo, isocianato de m-clorometilfenilo.
- 5) Compuestos monofuncionales con
respecto a isocianatos e interruptores de cadena con grupos de
25 sal (potenciales):

384796



- 1 a) aminas terciarias, p. ej. N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietil-
etanolamina, 1-dimetilamino-propanol-(2), N-oxietilmorfolina,
N-metil-N-(β)-hidroxietilanilina, N-oxietilpiperidina, α -hidroxi-
etilpiridina, γ -hidroxietilquinolina, N,N-dimetilhidracina,
5 N,N-dimetil-etilendiamina, 1-dietilamino-4-aminopentano,
 α -aminopiridina, 3-amino-N-etilcarbazol, N,N-dimetil-
propilen-diamina, N-aminopropilpiperidina, N-aminopropil-
morfolina, N-aminopropil-etilenimina, 1,3-bis-piperidino-
2-aminopropano, dimetilamino-propilúrea;
- 10 b) sulfuros, p. ej. sulfuro de 2-hidroxietil-metilo;
- c) agentes de alquilación, tales como 2-cloroetanol, 2-bromoetanol,
cloroacetamida, ácido cloroacético, ácido bromoacético;
- d) ácidos hidroxi- o aminocarboxílicos que actúan como agentes
rompedores de cadena p. ej. ácido glicólico, ácido láctico,
15 glicina, α - y β -alanina, ácido 6-aminocapróico, ácido 4-amino-
butírico, sarcosina, ácido 2-hidroxietanosulfónico, ácido
sufanfílico, taurina, taurina metílica, taurina butílica, ácido
aminometanosulfónico, ácido 3-aminobenzóico, ácido 4-
aminobenzóico, ácido fenolsulfónico-(3), ácido fenoldisul-
fónico-(2,4); monoéster de ácido aminoetanol-sulfúrico, ácido
20 3-aminopropanosulfónico, ácido 4-aminobutanosulfónico, ácido
3-metilaminopropanosulfónico, mono-2-hidroxietilamida de
ácido succínico, monoamida de ácido dioximaléico, monoureida
de ácido tartárico, mono- y diamida de ácido cítrico, mono- y
25 diureida de ácido cítrico, amida de ácido tartárico, asparaguina,



1 glutamina, monoureida de ácido asparaguínico, monoureida de
ácido glutámico, ácido ureidosuccínico, ácido C-sulfónico de
acetamida, ácido C-sulfónico de acetilúrea, ácido C-sulfónico
de acetilguanidina, ácido α -sulfónico de propionilúrea, ácido
5 α -sulfónico de propionamida, ácido α -sulfónico de butiramida,
ácido α -sulfónico de isobutiramida, ácido acetoguanamino-
sulfónico, N-metil-asparaguina, ureida de ácido N-metil-
asparaguínico, N-hidroxietil-asparaguína, ureida de ácido N-
hidroxietil-asparaguínico; productos de adición de aminoamidas
10 o aminoureidas a ácidos carboxílicos α , β -insaturados, produc-
tos de adición de ácidos aminocarboxílicos y aminosulfónicos a
amidas o ureidas de ácidos carboxílicos α , β -insaturados, N-car-
bonamidometilglicina, ácido N-carbonamidometil-antanílico,
carboximetilamino-acetilúrea, productos de adición de sultonas
15 y β -lactonas, p. ej. β -propiolactona, a úreas y carbonamidas,
tales como ácido 3-ureido propanosulfónico, ácido 3-ureido-
butanosulfónico, ácido 2-ureidopropionsulfónico, α -dimetil-
amino- β -hidroxipropionamida.

6) Agentes rompedores de cadena sin caracter
20 de sal potencial, tales como p. ej. metanol, etanol, isopropanol,
éter monometílico de glicol, éter monometílico de dietilenglicol,
dibutilamina, ácido acético, úrea, tioúrea, sulfamida, metil-
úrea, oxamida, etilenúrea, dicianodiamida, amida de ácido
glicólico, glicinamida, hidracinoacetamida, 2-hidroxietilúrea,
25 2-hidroxi-isopropilúrea, amida de ácido succínico, monoureida



384796

1 de ácido succínico, amida de ácido 6-aminocapróico, amida de ácido 11-amino-undecánico, monoamida de ácido ftálico, glicidol, 3-etil-3-hidroximetil-oxetano, 3-metil-3-hidroximetil-oxetano, éter 1,3-dimetílico de glicerina.

5 7) Como agentes de alquilación monofuncionales para la transformación de los componentes básicos de la reacción en la forma de sal, a título de ejemplo, sean citados:

10 Cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, bromuro de etilo, bromuro de propilo, bromuro de butilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, éter metílico de cloruro de metilo, éter 1,2-dicloroetílico, éter metil-1,2-dicloroetílico, éter etilclorometílico, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloruro de p-clorobencilo, cloruro de 15 triclorobencilo, cloruro de p-nitrobencilo, etilenclorohidrina, etilenbromohidrina, epiclorohidrina, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno, ésteres de ácidos bencenosulfónico, toluensulfónico y naftalinsulfónico, ω -bromoacetofenona-dinitroclorobenceno, δ -cloropentenamida, ácido cloroacético, así como sus sales y amidas, clorometildimetiletosisilano, pentametil-clorometildisiloxano, pentametilbromometil-disiloxano, éster de ácido glicol, -mono-bromoacético, éster glicerino-mono-cloroacético, isocianato de bromo-etilo, clorometil-naftalina, sulfonato de 3-metil-3-20 hidroximetil-oxetanmetano, bromuro de feniletilo, ácido 25

384796



1 p-2-bromoetilbenzóico, ácido 5-clbrometil-furano-2-carboxílico,
éster dicloroisopropílico de ácido etilfosfonoso, éster bromoéilico
de ácido acetoacético, cloroacetamida, bromoacetamida, N-
metil-cloroacetamida, amida de ácido (γ)-bromopropiónico,
5 amida de ácido α'-cloropropiónico, amida de ácido α'-bromo-
propiónico, amida de ácido α'-bromo-isobutírico, m-cloro-
metilbenzamida, diamida de ácido 4-clorometil-ftálico, diamida
de ácido α'-bromosuccínico, 2-cloro-4,6-diamino-s-triacina,
2-cloro-4-metoxi-6-amino-s-triacina, diamida de ácido α'-metil-
10 sulfonil-oxi-succínico, etilsulfoniloxiacetamida, cloroacetilúrea,
propanosultona, butansultona, epóxidos son aplicados en com-
binación con agua y/o un ácido como agentes de cuaternización.

Tambien agentes de alquilación poli-
funcionales son apropiados, p.ej. 1,4-dibromobutano, dicloruro
de p-xilileno, 1,3-dimetil-4,6-bis-clorometil-benceno, metilen-
15 bis-cloroacetamida, hexametilen-bis-bromoetil-uretano, aduc-
tos de 2 a 3 moles de cloroacetamida a un di-, respectivamente
triisocianato.

En cuanto a aminas terciarias apropia-
das para la cuaternización, a título de ejemplo, sean menciona-
20 das; trimetilamina, trietilamina, trietanolamina, dimetilamino-
etanol, N-metil-dietanolamina, piridina, quinolina, N-dimetil-
amino-propil-dietanolamina.

8) Acidos apropiados para la formación de sa-
25 les para aminas terciarias, son tales como ácido clorhídrico,



384706

1 ácido fluobórico, ácido amidosulfónico, ácido fosfórico y sus
derivados, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido
acético, ácido acrílico, ácido sulfuroso, ácido sulfúrico, ácido
5 bromhídrico, ácido fluorhídrico, ácido fósforico, ácido hipofosforoso.

9) Bases apropiadas para la formación de sales de ácido carboxílico, respectivamente ácidos sulfónicos:

a) bases orgánicas, tales como aminas primarias, secundarias y terciarias monofuncionales, tales como p.ej. metilamina, dietilamina, etilamina, tributilamina, piridina, anilina, toluidina, aminas alcoxiladas, tales como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, dimetilaminoetanol, oleildietanolamina, así como poliaminas polifuncionales, en las cuales los grupos amino individuales pueden tener eventualmente
10 diferente basicidad, tales como p.ej. las poliaminas obtenidas por hidrogenación de productos de adición de acrilonitrilo a aminas primarias y secundarias, poliaminas total o parcialmente alquiladas, tales como N,N-dimetil etilendiamina; además, compuestos, tales como α -aminopiridina, N,N-dimetilhidracina.
15

b) bases inorgánicas, compuestos de reacción básica o compuestos disociadores de bases, tales como amoníaco, hidróxidos, carbonatos y óxidos metálicos monovalentes, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio.
20

Las sales de oligouretanos según la invención son preparadas en forma en si conocida, haciéndose reaccionar
25



384796

1 compuestos que llevan grupos hidroxilo en la posición final y tienen
un peso molecular de entre 400 y 5000, preferiblemente de entre
600 y 3000, a temperaturas de entre la temperatura ambiente y
160°C (preferiblemente entre 50° y 120°C), con diisocianatos del
5 grupo 2 y eventualmente con alargadores de cadena de los grupos
3 a) hasta f), pudiendo agregarse el agente alargador de cadena al
mismo tiempo o posteriormente.

En la síntesis de los oligouretanos a aplicar según la
invención, se distingue fundamentalmente entre:

- 10 A) oligouretanos con grupos hidroxilo o amino en la posición
final, observándose una relación NCO/OH de 0,4 a 0,9,
preferiblemente de 0,5 a 0,8. Los grupos hidroxilo o
amino en la posición final entonces pueden hacerse reac-
cionar con isocianatos monofuncionales del grupo 4;
- 15 B) oligouretanos con grupos NCO en la posición final. En
este caso, debe observarse una relación de NCO/OH
de entre 1,1 y 2, preferiblemente de entre 1,2 y 1,7.
Entonces, por lo general, a una molécula de oligouretano
corresponden por lo menos dos grupos NCO, lo que co-
rresponde a un contenido de grupos NCO libres de 0,3
20 a 20 % en peso (preferiblemente de 0,8 a 10 % en peso). Es-
te prepolímero se hace reaccionar entonces con compues-
tos de los grupos 5, respectivamente 6 que, con respec-
to a los grupos finales de isocianatos, actúan como agen-
tes rompedores de cadena generalmente monofuncionales.
25



384796

1 Por ello, los compuestos citados en los grupos 5, res-
pectivamente 6, deben reaccionar predominantemente
bajo ruptura de cadena, a fin de que el peso molecular
medio no exceda de 20 000 y sea preferiblemente de entre
5 2000 y 10.000.

Si, en la síntesis de los oligouretanos,
los componentes de los grupos 3 y 5 fueron introducidos ya en forma
de sal, por ejemplo, como sulfatos o, en el caso de componentes
aniónicos, en forma de sales alcalinas o de amina, una vez termina-
10 da la reacción de síntesis, se obtienen inmediatamente sales de oligo-
uretano susceptibles de ser utilizadas según el invento. Si, por otra
parte, los oligouretanos en el estado de la síntesis de la molécula,
contienen tan solo grupos de sal potenciales, tales como p. ej. ni-
trógeno de amina terciaria o grupos carboxilo libres, entonces los
15 oligouretanos son modificados despues de la introducción de los gru-
pos finales o en cualquier momento durante la reacción de síntesis
con agentes formadores de sales, respectivamente agentes de cuater-
nización de los grupos 7, 8, respectivamente 9. Naturalmente pueden
aplicarse tambien en combinación diferentes agentes formadores de
20 sal y/o agentes de cuaternización; en ésto, es absolutamente posible
neutralizar, respectivamente cuaternizar tan solo parcialmente gru-
pos de sal potenciales.

Las sales de oligouretano a aplicar según
el invento, deben tener un contenido de grupos de sal de 10 a 400% en
25 miliequivalente (es decir, 10 a 400 miliequivalentes por 100 g); de

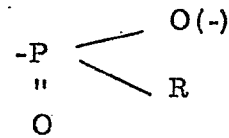
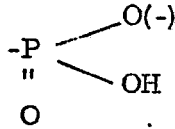
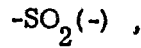
384796

- 22 -



OCT. 1970

1



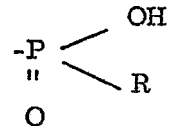
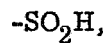
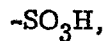
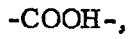
5

No es necesario que, antes de la adición de agua, los oligouretanos ya están listos en forma de sal. En vez de serlo así, estos grupos pueden existir también en condición potencial, vale decir, en una forma apta para la formación de sal. Esto es particularmente ventajoso, si la formación de sal es producida por un simple proceso de neutralización en presencia de agua.

10

Grupos aptos para la formación de sal son,

p. ej.:



15

En vista de que la formación de sal en un medio anhidro, en la mayoría de los casos, está ligada con un fuerte aumento de la viscosidad, particularmente con los oligouretanos de todos modos altamente viscosos, puede ser ventajoso llevar a cabo la formación de sal por ácidos, respectivamente bases, recién durante la adición de agua.

20

Naturalmente pueden estar presentes también, uno al otro lado de otro, grupos de sal y grupos aptos para la formación de sal.

25

En la producción de los oligouretanos, es sobre todo decisivo el hecho de que la masa fundida exenta de disolvente sea bien elaborable con los usuales aditivos de mezcla.

6-4-73
384796

22



- 23 -

1 Por ello, la masa de oligouretano formada debe tener a 120°C una
viscosidad menor de 1500 P, preferiblemente 50 a 1000 P. La vis-
cosidad puede ser reducida eventualmente por adición de pequeñas
cantidades de disolventes, tales como dimetilformamida, dietil-
5 formamida, etanol, isopropanol, metiletilcetona, etilenglicol, dietil-
englicol, así como sus éteres y ésteres. La cantidad de disolvente
así introducida ha de ser a lo sumo de aproximadamente un 10 %
en peso del total de la dispersión de oligouretano. De preferencia,
sin embargo, su cantidad asciende tan solo a 0,2-5 % en peso.

10 Ha de destacarse, sin embargo, que los
oligouretanos a aplicar según la invención, son preparados preferi-
blemente en ausencia de disolventes orgánicos.

En la síntesis de oligouretanos catiónicos
con grupos amino terciarios incorporados, puede renunciarse en la
15 mayoría de los casos al empleo concomitante de compuestos que ac-
túan como catalizadores para la reacción con isocianatos. En la sín-
tesis de oligouretanos de sulfonio o de oligouretanos con grupos
aniónicos, el empleo concomitante de un catalizador puede ser ven-
tajoso. Entran en consideración particularmente aminas terciarias y
20 compuestos metálicos orgánicos, p.ej. tributilamina, diazabicio-
octano, piridina, octoato de estaño, dilaurato dibutílico de estaño,
octoato de zinc, naftenato de cobalto, acetilacetato de hierro.

Las masas de oligouretano a aplicar según
el invento, que por adición de agua son transformadas en dispersiones
25 o soles acuosos (que pueden ser también ópticamente claros) con el

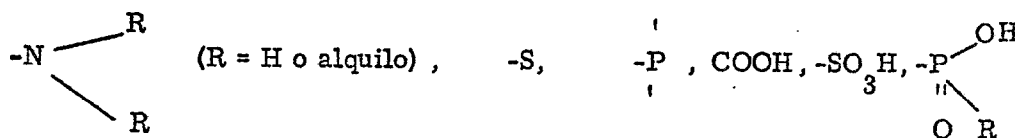
384796

- 24 -



1 deseado contenido de sólidos, deben tener un peso molecular medio
inferior a 20 000, preferiblemente de entre 2 000 y 10 000. Además,
deben dejar de contener grupos NCO libres. Si bien el peso molecular
medio puede ser determinado con exactitud tan solo difícilmente, sin
5 embargo, puede ser estimado con suficiente exactitud. En muchos ca-
sos, el peso molecular medio aproximado resulta de la estequiometría
de los componentes de reacción en la síntesis del poliuretano.

Pueden prepararse sales de oliguretano
catiónicas y aniónicas también de tal manera que se modifican catiónica
10 o aniónicamente oliguretanos no iónicos posteriormente por reac-
ciones de adición. Así, por ejemplo, oliguretanos que tienen ligaduras
dobles C=C insaturadas, pueden modificarse polielectrólitos por adi-
ción de compuestos que contienen por lo menos un grupo -OH, -SH,
-NHR o -SCl apto para reacciones de adición y grupos ulteriores aptos
15 para la formación de sal, p. ej.



20 o un grupo de sal correspondiente.

Tales compuestos aptos para reacciones
de adición, son por ejemplo:
ácido tioglicólico, ácido glicólico, ácido β -clorosulfenilpropiónico,
la sal sódica de β -alanina, lisina, dimetilaminoetanol, dietilamino-
25 etilmercaptano, N,N-dimetilpropilendiamina, sulfuro de metil-2-

384796



- 25 -

1 hidroxietilo, sulfuro de etil-2-mercaptoetilo, taurina, N-metil-
taurina, la sal sódica de ácido 2-mercaptoetilsulfónico, N,N'-
dimetilhidracina; N,N-dimeteletilendiamina, sulfito de sodio e
hidrógeno.

5 Una posibilidad ulterior de modifica-
ción consiste en la reacción de oligouretanos con compuestos cícli-
cos con 3 a 7 miembros de anillo que contienen grupos salinos o gru-
pos aptos para la formación de sal despues de la apertura del anillo,
p.ej. anhídridos de ácidos dicarboxílicos, anhídridos de ácidos di-
10 sulfónicos, anhídridos de ácidos sulfocarboxílicos, sultonas, lactonas,
ácidos epoxicarboxílicos, anhídrido de N-carboxiglicina, un producto
de reacción de 1 mol de etileno con 2 moles de trióxido de azufre. Es-
ta posibilidad de modificación se halla descripta detalladamente en la
Patente alemana publicada No. 1.237.306.

15 La polimerización de los monómeros
olefínicamente insaturados procede según los métodos usuales de la
polimerización en emulsión en presencia de los oligouretanos arriba
descriptos, siendo la relación entre los monómeros olefínicamente
insaturados polimerizables y las sales de oligouretanos de 5-95 par-
20 tes en peso, preferiblemente 50-95 partes en peso de monómero a
95-5 partes en peso, preferiblemente 5-50 partes en peso de oligo-
uretano. Un margen preferido ulterior es de 5-15 partes en peso de
monómero a 85-95 partes en peso de oligouretano.

25 Como monómeros olefínicamente insa-
turados, a título de ejemplo, sean mencionados:

384796²² 01



- 26 -

- 1 a) Acidos monocarboxílicos α , β -olefínica-
mente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono y sus derivados,
tales como los ácidos acrílico, metacrílico y crotónico, las
amidas de los ácidos acrílico y metacrílico, acrilonitrilo y
5 metacrilonitrilo; ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico,
particularmente tales con alcoholes monovalentes alifáticos y
cicloalifáticos saturados con 1 a 20 átomos de carbono, tales
como los ésteres de los citados ácidos con los alcoholes metílico,
etílico, propílico, isopropílico, isobutílico, hexílico, octílico,
10 estearílico, con ciclohexanol y metilciclohexanol; además con
alcohol bencílico, fenol, cresol, alcohol furfurílico. Mono-
ésteres de ácidos monocarboxílicos α , β -monoolefínicamente
insaturados de 3 a 4 átomos de carbono con alcoholes bivalentes
alifáticos saturados con 2 a 4 átomos de carbono, tales como
15 p.ej. metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipro-
pilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato de 2-hidroxietilo,
acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo.
Esteres aminoalquílicos de los ácidos acrílico y
metacrílico, tales como hidrocloreuro de acrilato o meta-
20 crilato de 2-amino-etilo; además, diacrilato de glicol,
dimetacrilato de glicol, éster alquílico de ácido acrílico
o metacrílico, éster trisacrílico o trismetacrílico de
glicerina.
- b) Acidos dicarboxílicos α , β -olefínica-
25 mente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono y sus derivados,

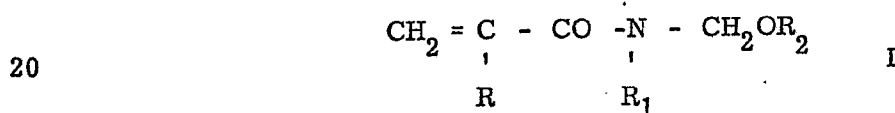


1 tales como los ácidos fumárico, maléico e itacónico, mono-
 y diésteres de los precitados ácidos dicarboxílicos con 1 a 18
 átomos de carbono en el resto alcohol, tales como éster dime-
 5 tílico de ácido maléico, éster monohexílico de ácido maléico,
 éster monociclohexílico de ácido maléico.

c) Mono- y diésteres del alcohol vinílico
 con ácidos carboxílicos, éteres vinílicos, vinilcetonas, vinil-
 amidas, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, la-
 urato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo, acetato
 10 de clorovinilo, adipato divinílico, cloruro de vinilo, cloruro de
 vinilideno, viniletiléter, vinilbutiléter, vinilisobutiléter, vinil-
 etilcetona, vinilformamida, N-vinilacetamida, etc.

d) Compuestos vinílicos de hidrocarburos aro-
 máticos y heterocíclicos, tales como estireno, α -metilestireno,
 15 viniltolueno, p-cloroestireno, divinilbenceno, 2-vinilpirroli-
 dona, 2-vinilpiridina.

e) N-metildéteres de las amidas de los ácidos
 acrílico y metacrílico de acuerdo con la fórmula general I



en la cual R representa hidrógeno o metilo, R₁ hidrógeno, alqui-
 lo, aralquilo o arilo, R₂ alquilo o cicloalquilo, tales como p. ej.
 metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, ciclo-
 hexilo (compárese Patente alemana publicada No. 1.035.363);

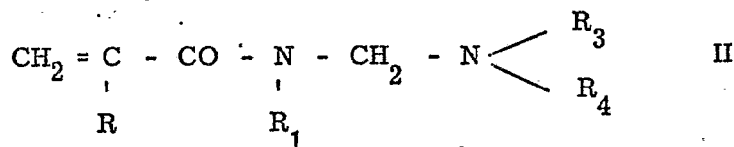


384796

1 además, los compuestos N-metílicos no eterificados de las amidas de los ácidos acrílico y metacrílico.

f) Bases de Mannich de las amidas de los ácidos acrílico y metacrílico de la fórmula general II

5

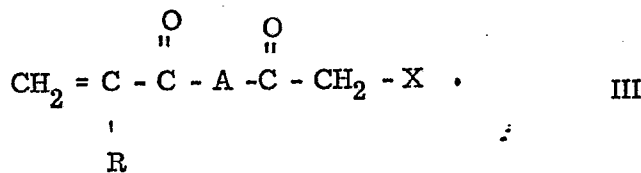


10

en la cual R y R₁ tienen los mismos significados que en la fórmula I y R₃ y R₄ representan alquilo, cicloalquilo o conjuntamente un resto heterocíclico, tal como el resto morfolino. Compuestos apropiados de este tipo están mencionados en la Patente alemana publicada No. 1.102.404.

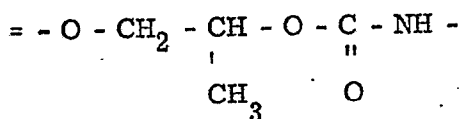
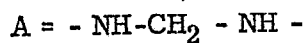
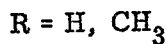
g) Derivados de los ácidos acrílico y metacrílico con un grupo halogenometilcarbonilo en la posición final, de la fórmula general III

15

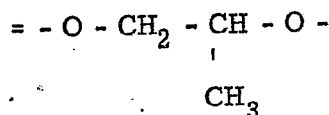


en la cual

20



25



384796



1

X = Cl, Br

(compárese Patente belga No. 696.010)

5

h) Compuestos alquílicos, tales como triacriloil-perhidro-s-triacina, cianurato de trialilo, fosfato de trialilo, alcohol alílico.

i) Hidrocarburos alifáticos monoolefínicamente insaturados con 2 a 6 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, butileno, isobutileno.

10

j) Diolefinas conjugadas con 4 a 6 átomos de carbono, tales como butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, clorobutadieno.

k) Además, norborneno e hidroximetilborneno.

15

De preferencia, se aplican ésteres de ácidos acrílico y metacrílico con 1 a 12 átomos de carbono en el resto alcohol, acrílico, nitrilo, estireno, nitrilos de ácidos acrílico y metacrílico, acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, etileno o propileno en combinación con uno o varios de los citados monómeros.

20

La polimerización procede a temperaturas de 0° a 140°C, preferiblemente de 40° a 130°C.

25

Como agentes iniciadores entran en consideración tales que se descomponen en radicales, en cantidades de 0,05 a 3% en peso, calculado sobre los mono-, respectivamente diolefinas. Tales iniciadores son peróxidos, tales como por



384796

1 ejemplo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de ciclohexanona, per-
octoato de ter-butilo, perpivalato de ter-butilo, peróxido de dicloro-
benzoilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-ter-butilo, hidro-
peróxido de ter-butilo, hidroperóxido de cumol, peroxicarbonatos,
5 tales como peroxidicarbonato de di-isopropilo, peroxidicarbonato
de dicitlohexilo, peroxidicarbonato de diisooctilo, peróxidos de
sulfonilo, peracetato de acetilciclohexil-sulfonilo, hidracidas de
sulfonilo, compuestos azóicos, tales como el dinitrilo de ácido
azodiisobutírico.

10 Son también apropiados peróxidos inor-
gánicos, tales como peróxido de hidrógeno, peroxidisulfato de po-
tasio y peroxidisulfato de amonio.

Los iniciadores que se descomponen
en radicales pueden ser aplicados solos o también en combinación
15 con agentes de reducción o compuestos de metales pesados. Ta-
les compuestos son, por ejemplo: piro-sulfito de sodio o potasio,
ácido fórmico, ácido ascórbico, derivados de hidracina, respecti-
vamente de amina, la sal sódica del ácido hidroximetansulfínico.
Los compuestos de metales pesados pueden estar presentes en
20 forma soluble en aceite o también en forma soluble en agua. Com-
puestos hidrosolubles de metales pesados son, por ejemplo, ni-
trato de plata, halogenuros o sulfatos de hierro bi o trivalente,
de cobalto, de níquel, sales de titanio o vanadio de baja valencia.
Compuestos solubles en aceite de metales pesados son, por ejem-
25 plo, naftenato de cobalto o los complejos de acetilacetona del va-



384796

1 nadio, cobalto, titanio, níquel o hierro.

La polimerización es realizada a valores
pH de 2 a 9.

5 La polimerización es llevada a cabo en
emulsión acuosa. De acuerdo con un modo operativo preferido, los
monómeros olefínicos son mezclados con los oligouretanos descrip-
tos y subsiguientemente emulsionados por la introducción de agua
bajo agitación, actuando los referidos oligouretanos como emulsivos,
de modo que bastan los usuales dispositivos agitadores de bajo nú-
10 mero de revoluciones.

Además, es preferida una forma de rea-
lización, en la cual se agregan los monómeros a un sol acuoso
de oligouretanos, obteniéndose también en este caso emulsiones
estables con dispositivos agitadores usuales de bajo número de re-
15 voluciones. El contenido de sólidos de las dispersiones acuosas de
oligouretanos aplicadas de ser de entre 2 y 50% en peso. Parti-
cularmente preferido es un contenido de sólidos de 10 a 30% en
peso.

De acuerdo con otra forma de realiza-
20 ción, la emulsión de monómeros en un sol acuoso de sales de
oligouretano puede ser agregada paulatinamente a una emulsión de
monómero o a un latex iniciador. El iniciador de polimerización
puede ser agregado en cualquier momento. Preferiblemente, sin
embargo, se trabaja de tal modo que la polimerización comienza
25 recién después de la formación de la emulsión acuosa, a fin de



384796

1 evitar un aumento no deseado de la viscosidad en la fase orgánica homogénea.

Una vez terminada la reacción, pueden eliminarse eventualmente restos de monómeros o agua o pequeñas cantidades de disolventes agregados, por ejemplo por destilación em-
5 pezante (calentamiento prolongado a una temperatura debil hasta moderadamente elevada y a una presión reducida). Además, las dispersiones según el invento pueden espesarse o llevarse a la consistencia de crema mediante aditivos, tales como alginatos.

10 Con el procedimiento según la invención, pueden obtenerse dispersiones estables de un contenido de sólidos de 20 a 60 % en peso.

Las dispersiones pueden ser mezcladas con dispersiones de igual carga, tales como p. ej. acetato de polivinilo y dispersiones de materiales sintéticos de polietileno, poli-
15 estireno, polibutadieno, cloruro de polivinilo y de polimerizados.

Finalmente pueden incorporarse también sustancias de relleno, plastificantes; pigmentos, sales de ácido fluorhídrico y de ácido silícico, dispersiones de aluminio, de
20 arcilla, de amianto.

Las dispersiones de los polimerizados de vinilo modificados en agua son estables, resistentes al almace-
namiento y al transporte y pueden ser elaboradas para su moldeo o conformado en cualquier momento posterior. Por lo general, se
25 secan inmediatamente a formar recubrimientos de plástico de con-

23 OCT



384796

1 figuración estable. El moldeo o conformado puede ser efectuado tam-
bién en presencia de agentes de reticulación en si conocidos. Para
ello, en el transcurso del procedimiento, a los polimerizados de
vinilo modificados se agregan sustancias polifuncionales de acción
5 reticulante que, despues de la evaporación del disolvente eventual-
mente presente, producen a la temperatura ambiente o a una tempera-
tura elevada, una reticulación química. Al respecto, sean menciona-
dos: azufre, sales de azufre, poliisocianatos libres y parcial o total-
mente encubiertos, carbodiimidias, formaldehido o sustancias cedent-
10 tes de formaldehido, compuestos metilol y sus éteres, peróxidos orgá-
nicos e inorgánicos. Los agentes de reticulación, las sustancias de
relleno, los pigmentos, los agentes diluyentes o de corte y los demás
aditivos, eventualmente en solución o en suspensión, pueden ser agre-
gados en el transcurso del procedimiento.

15 Las dispersiones acuosas obtenidas puede
tener una consistencia líquida o pastosa y son estables sin adición de
emulsivos, sin embargo, pueden agregarse en el transcurso del pro-
cedimiento, correspondientes emulsivos catiónicos, aniónicos o
neutros y coloides protectores, asi como espesativos, tales como
20 caseina desintegrada con ácido o amoniaco, jabones, jabones inverti-
dos, sulfonatos alquílicos, alcohol polivinílico, fenoles oxetilados,
éter poliglicólico de alcohol oleílico, polipropilenglicol oxetilado o
productos naturales, tales como gelatina, goma arábiga, tragacanto,
cola de pescado. Tales adiciones sirven principalmente para la re-
25 ducción de la tensión superficial relativamente elevada. Además,



384796

22 004 371

1 ejercen influencia sobre la estabilidad química de las dispersiones y
la coagulabilidad. Sin embargo, debe hacerse constar que la adición
de tales emulsivos usuales en la polimerización en emulsión, de nin-
guna manera es necesaria dentro del cuadro del procedimiento según
5 la invención. Las dispersiones o soles acuosos obtenibles por el proce-
dimiento tienen una aplicación múltiple.

 Así, pueden obtenerse artículos de pro-
ducción por inmersión, plásticos celulares según el procedimiento de
formación de espuma de latex, coagulados por adición de electrolito
10 a las soluciones y dispersiones acuosas, coagulados éstos que pueden
ser elaborados sobre laminadoras mezcladoras, así como películas y
hojas no adhesivas y adhesivas por evaporación del agua. Los productos
del procedimiento son apropiados para el recubrimiento o el revesti-
miento y para la impregnación de materiales textiles tejidos y no
15 tejidos, de cuero, de papel, de madera, de metales, de cerámica, de
piedra, de hormigón, de betún, de fibras duras, de paja, de vidrio,
de porcelana, de materiales sintéticos de las más diversas clases, de
fibras de vidrio, para el apresto antistático e inarrugable, como aglu-
tinante para vellos o capas de fibras, como adhesivos, como agentes
20 proveedores de adherencia, como agentes de forrado, como agentes
hidrofobizantes, como plastificantes y aglutinantes, p.ej. para harina
de corcho o de madera, desperdicios de plásticos o de goma, materia-
les cerámicos, como medios auxiliares en el estampado de telas y te-
jidos y en la industria de papel, como aditivos a dispersiones de
25 polimerizados, como agentes de encolar, empesar y aprestar textiles



384796

1 y cueros.

Materiales de partida

Oligouretano 1

580 g (0,333 moles) de poliéster de 1,6-hexandiol-2,3-dimetil-
5 propandiol-(1,3) de ácido adípico (HN)
(relación molar 22:12:30)

79 g (0,667 moles) de N-metildietanolamina (MDA)

236 g (1,400 moles) de 1,6-diisocianato de hexano

93 g (0,800 moles) de 3-etil-3-hidroximetil-oxetano

10 58 g de ácido fosfórico al 85 %

2200 g de agua

Se calientan HN, MDA y 100 ml de acetato de éter glicolmonometílico a 70°C, dentro de aproximadamente 5 minutos se agrega gota a gota el diisocianato y, después de la reacción exotérmica, se mantienen durante 20 minutos una temperatura de 130-135°C
15 Entonces se enfría hasta aproximadamente 95°C y se agregan sucesivamente el oxetano, 10 minutos más tarde el ácido fosfórico en 200 g de agua y otros 1000 g de agua. Se agita durante 1 hora a 80°C y entonces se enfría hasta la temperatura ambiente.

20 Se obtiene un sol opaco con un contenido de sólidos de 32,0 % en peso; pH = 5; tamaño de partícula 1; el peso molecular de la sal de oligouretano es de aproximadamente 2500.

Una hoja al aire y tratada durante 20 minutos a 120°C secada tiene una resistencia a la tracción debajo de
25 1 kp/cm²; es clara, cerácea y pegajosa.

384796



1 Oligouretano 2

580 g (0,333 moles) de poliéster de 1,6-hexandiol-2,2-dimetil-
propandiol-1,3 de ácido adípico, (HN) relación
molar 22: 12: 30,

5 80,5 g (0,500 moles) de 2-dimetilamino-2-etil-propandiol-1,3-
(DTPA)

196 g (1,170 moles) de 1,6-diisocianato de hexano

78 g (0,670 moles) de 3-etil-3-hidroximetil-oxetano

37 g de ácido fosfórico al 85 %

10 2200g de agua

Realización análoga a aquella del oligouretano 1;

se obtiene un sol opaco del contenido de sólidos de 27,8 % en peso;
pH = 5; tamaño de partícula 1. El peso molecular es de aproximada-
mente 2800.

15 Una hoja clara calentada ulteriormente du-
rante 20 minutos a 120°C, es cerácea y pegajosa; tiene una resisten-
cia a la tracción debajo de 1 kp/cm².

Oligouretano 3.

500 g (0,295 moles) de poliéster de 1,6-hexandiol-2,2-dimetil-

20 propandiol-1,3 de ácido adípico (HN)

relación molar 22 : 12 : 30

41 g (0,254 moles) de 2-dimetilamino-2-etil-propandiol-1,3

(DTPA)

33,3 g (0,555 moles) de úrea

25 140 g (0,830 moles) de 1,6-diisocianato de hexano



384796

1 hora. 30 ml de acetato de éter glicolmonometílico bajan la viscosidad. Se enfria hasta 110°C, se agrega el ácido fosfórico en 200 g de agua, a 90°C se instilan otros 500 g de agua, la formalina y el resto del agua. Subsiguientemente se enfría hasta la temperatura ambiente.

5 Se obtiene un sol opaco, pH = 5, tamaño de partícula 2, del contenido de sólidos de 31 % en peso. Peso molecular del oligouretano aproximadamente 6000. El sol seca formando una hoja clara autosustentadora de una resistencia a la tracción de-
bajo de 20 kp/cm².

10 Oligouretano 5

Composición y realización como bajo 4), pero con tan solo 34 g de ácido fosfórico al 85 %.

15 Se obtiene un sol opaco, pH = 5, tamaño de partícula 2, del contenido de sólidos de 31,5 % en peso; se seca formando una hoja clara autosustentadora de una resistencia a la tracción debajo de 10 kp/cm².

Oligouretano 6

237 g (0,10 moles) de poliéster dietilenglicólico de ácido adípico,
relación molar 1,2:1,

20 33,6 g (0,20 moles) de 1,6-diisocianato de hexano

144 g (0,20 moles) de taurinato de sodio (solución al 20 % en agua)

14 g (0,25 moles) de hidróxido de potasio

32 g (0,20 moles) de ureida de ácido maléico

950 g de agua

25 A 80°C se agrega el diisocianato al poli-

384796



1 éster, se calienta a 120-125°C y se mantiene esta temperatura durante
dos horas. Luego se enfría hasta 90°C, de un tirón se agrega la solu-
ción de taurinato de sodio, de hidróxido de potasio y de ureida de ácido
maléico y al cabo de 15 minutos se instila a esta temperatura dentro de
5 20 a 50 minutos el agua llevada a una temperatura de 90°C .

Se obtiene un sol opaco con un contenido de
sólidos de 2,56% en peso; pH = 8, tamaño de partícula 1; una hoja auto-
sustentadora secada al aire tiene una resistencia a la tracción debajo
de 1 kp/cm²; la misma es clara y no pegajosa. Peso molecular de la
10 sal de oligouretano aproximadamente 5000.

Oligouretano 7

356 g (0,15 moles) de poliéster dietilenglicólico de ácido adípico,
relación molar 1,2:1,
42 g (0,25 moles) de 1,6-diisocianato de hexano
15 144 g (0,20 moles) de taurinato de sodio, solución al 20 % en agua
14 g (0,25 moles) de hidróxido de potasio
32 g (0,20 moles) de ureida de ácido maléico
600 g de agua

Después de la reacción como se ha descrito
20 para el oligouretano 6, se obtiene una dispersión blanca con un conte-
nido de sólidos de 37,2% en peso, pH = 1,5; tamaño de partícula 2 a 3.
Se obtiene una hoja clara no pegajosa de una resistencia a la tracción
debajo de 5 kp/cm². Peso molecular de la sal de oligouretano aproxi-
madamente 7000.



384796

1 Oligouretano 10

Análogamente al oligouretano 4, a partir de
260 g (0,125 moles) de 2-dimetilaminometil-2-etilpropandiol-1,3
propoxilado, MG 2080

5 39 g (0,175 moles) de diisocianato de isoforona

7 g de úrea

10 g de ácido fosfórico al 85 %

900 g de agua

se obtiene un sol ópticamente claro, pH = 4,5, del contenido de sólidos
10 de 25,6 % en peso y de un peso molecular de 5000. Propiedades de
la hoja como del oligouretano 9.

Oligouretano 11

Análogamente al oligouretano 10, con el empleo
de 30,4 g (0,175 moles) de diisocianato de toluileno (mezcla de isómeros
15 65 : 35), se obtiene un sol ópticamente claro, pH = 5, del contenido
de sólidos de 23,5 % en peso y de un peso molecular de aproxima da-
mente 5000. Propiedades de la hoja como del oligouretano 9.

Oligouretano 12

Análogamente al oligouretano 10, a partir de
20 245 g (0,250 moles) de 2-dimetilaminometil-2-etilpropandiol-1,3
propoxilado, MG 980

59 g (0,350 moles) de 1,6-diisocianato de hexano

13,5 g de úrea

38 g de ácido fosfórico al 85 %

25 45 ml de formalina al 30 %

384706



OCT. 1970

1 1400 g de agua

se obtiene un sol ópticamente claro, pH = 4, del contenido de sólidos de 19,6 % en peso y de un peso molecular aproximado de 5000. Una película secada al aire y calentada durante 20 minutos a 130°C es clara

5 y no pegajosa, pero tiene una resistencia a la tracción inferior a 20 kg/cm².

Oligouretano 13

Si se emplean 25 g de ácido fosfórico al 85 % y tan solo 700 g de agua y en lo demás se procede como para el oligouretano 12, se obtiene un sol ópticamente claro, pH = 5, del contenido de sólidos de 32,8 % en peso y de un peso molecular de aproximadamente 5000. Propiedades de la película como del oligouretano 12.

10

Oligouretano 14

490 g (0,500 moles) de metildiisopropanolamina propoxilada, MG 980

15 118 g (0,700 moles) de 1,6-diisocianato de hexano

 27 g de úrea

 50 g de ácido fosfórico al 85 %

 90 ml de formalina al 30 %

1400 g de agua

20 En forma análoga al modo operativo para el oligouretano 4, se obtiene un sol ópticamente claro, pH = 5, del contenido de sólidos de 35,8 % en peso y de un peso molecular de aproximadamente 5000. Propiedades de la película como del oligouretano 12.

22 OCT. 1970

384796

1

Ejemplo 1.

5

10

A 470 g del sol del oligouretano 1 se agregan bajo agitación 50 g de agua y subsiguientemente se instilan 150 g de acetato de vinilo; ahora se purga el aparato cuidadosamente con nitrógeno puro y bajo el paso de una corriente de nitrógeno se lo calienta a aproximadamente 65 °C. Mediante dos embudos goteadores se instilan simultáneamente dentro de aproximadamente una hora 40 ml de una solución acuosa al 3 % de peroxidisulfato potásico y 40 ml de una solución acuosa al 0,3 % de piro-sulfito de sodio. La polimerización comienza de inmediato (aumento de temperatura a 70-75°C). Efectuada la instilación, se mantiene la temperatura a 65°C todavía durante 4 horas y subsiguientemente se enfria hasta la temperatura ambiente.

Rendimiento: 745 g

15

Tamaño de partícula 2

Contenido de sólidos 40,0 % en peso

Viscosidad: vaso de Ford / tobera 4: 16,8 segundos.

Propiedades de película: Película clara relativamente elástica de elevada resistencia a la tracción.

20

Ejemplos 2 a 18

Se procede análogamente al Ejemplo 1; los detalles se encuentran en la Tabla 1. Los rendimientos en dispersiones están entre 80 % y 99 % de la teoría.

Ejemplo 19.

25

En una botella para agua mineral, se mez-

384796



1 clan 100 g de oligouretano 6 al 20 % y 20 g de acrilato de etilo,
se purga la botella cuidadosamente con nitrógeno puro, se la
cierra con una cubierta para suero y una tapa corona perforada y
se inyectan 6 ml de cada una las soluciones de catalizadores men-
5 cionadas en el Ejemplo 1. Se agita bien, se produce una ligera so-
brepresión de nitrógeno y se guarda la botella durante 5 horas a 60°C
en un armario apto para hacer rodar la misma. La dispersión en-
friada tiene las siguientes propiedades:

pH = 8

10

tamaño de partícula 1

contenido de sólidos 30,1 % en peso

viscosidad: vaso de Ford/tobera 4: 10,4 segundo's

Rendimiento: aproximadamente 130 g

Propiedades de película: Película clara blanda de buena resistencia

15

a la tracción y de tacto agradable.

Ejemplos 20 a 23

Se procede análogamente al Ejemplo 19:

los datos correspondientes se encuentran en la Tabla 1. Los ren-
dimientos en dispersión ascienden a 80 % hasta 99 % de la teoría.

20

Ejemplos 24-28

Se procede análogamente al Ejemplo 1,

los datos correspondientes pueden desprenderse de la Tabla 1.

25

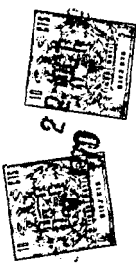
384796

TABLA I

Ejem- plo No.	oligo- ure- tano	con- teni- do de sólidos (% e.p.)	can- tidad de sol- apli- cada (g)	agua (g)	catalizadores K ₂ S ₂ O ₈ Na ₂ S ₂ O ₅ solución acuosa al 3%	no- no- me- ro
2	1	32,0	470	270	40	VA
3	1	32,0	470	160	40	EA
4	1	32,0	470	160	40	VA
5	1	32,0	470	160	40	EA+ST (1:1)
6	2	27,8	550	350	40	VA
7	2	27,8	550	350	40	VA
8	3	40,4	400	500	50	EA
9	3	40,4	400	500	50	VA
10	4	31,0	400	400	50	VA
11	4	31,0	350	350	50	VA
12	4	31,0	350	350	50	VA
13	5	31,5	500	500	50	EA
14	5	31,5	500	500	50	EA
15	5	31,5	400	400	50	ST
16	6	35,2	425	245	40	ST
17	6	25,6	520	150	40	ST+EA (1:1)
18	6	25,6	520	150	40	EA

can- tidad (g)	tama- ño de par- ticula proma- dio	pH de la dis- per- sion	con- te- nido de sólidos (% e.p.)	viscosidad: vaso de Ford tobera 4 (segundos)
300	1-2	5	39,4	14,7
150	1	5	35,4	13,4
100	1	5	33,9	12,8
150	1-2	5	35,0	13,0
150	1	5	26,7	11,5
300	1-2	5	33,9	13,0
150	1-2	5	26,0	11,0
150	1-2	4,5	25,3	11,0
130	1	5	28,9	12,8
525	4	5	42,3	210
210	3-4	5	30,3	12,5
150	2	5	25,0	12,0
150	2	5	24,2	11,3
128	2	5	25,0	11,6
150	1-2	7	33,6	11,2
150	2	7,5	31,2	13,0
150	2	7,5	31,4	12,2

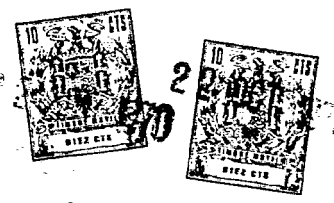
384796



384796

TABLA 1

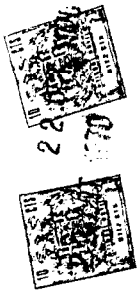
Ejem- plo No.	oligo- ure- tano	con- teni- do de sólidos (% e. p.)	can- tidad de sol apli- cada (g)	agua (g)	catalizadores $K_2S_2O_8$ $Na_2S_2O_5$ solución acuo- sa al 3 %		mo- no- me- ro	can- ti- dad (g)
2	1	32,0	470	270	40	40	VA	300
3	1	32,0	470	160	40	40	EA	150
4	1	32,0	470	160	40	40	VA	100
5	1	32,0	470	160	40	40	EA+ST (1:1)	150
6	2	27,8	550	350	40	40	VA	150
7	2	27,8	550	350	40	40	VA	300
8	3	40,4	400	500	50	50	EA	150
9	3	40,4	400	500	50	50	VA	150
10	4	31,0	400	400	50	50	VA	130
11	4	31,0	350	350	50	50	VA	525
12	4	31,0	350	350	50	50	VA	210
13	5	31,5	500	500	50	50	EA	150
14	5	31,5	500	500	50	50	EA	150
15	5	31,5	400	400	50	50	ST	128
16	6	35,2	425	245	40	40	ST	150
17	6	25,6	520	150	40	40	ST+BA (1:1)	150
18	6	25,6	520	150	40	40	BA	150



384796

no- can- tama- pH con- viscosidad:
 o- ti- no de de la te- vaso de Ford
 re- dad par- dis- nido de tobera 4
 o (g) ticula per- sÓli- dos (segundos)
 sion dos (% e.p-)

	300	1-2	5	39,4	14,7
	150	1	5	35,4	13,4
	100	1	5	33,9	12,8
	150	1-2	5	35,0	13,0
	150	1	5	26,7	11,5
	300	1-2	5	33,9	13,0
	150	1-2	5	26,0	11,0
	150	1-2	4,5	25,3	11,0
	130	1	5	28,9	12,8
	525	4	5	42,3	210
	210	3-4	5	30,3	12,5
	150	2	5	25,0	12,0
	150	2	5	24,2	11,3
	128	2	5	25,0	11,6
	150	1-2	7	33,6	11,2
A	150	2	7,5	31,2	13,0
)	150	2	7,5	31,4	12,2



384706

384796

TABLA 1 (Continuación)

Ejemplo No.	oligoureano contenido de sólidos (% e.p.)	cantidad de solución aplicada (g)	agua (g)	catalizadores $K_2S_2O_8$ solución acuosa al 3%	$Na_2S_2O_5$ número	cantidad (g)	tamaño de partícula promedio	pH de la dispersión	contenido de sólidos (% e.p.)	viscosidad: vaso de Ford tobera 4 (segundos)
20	6	20,0	100	6	6	20	1	7,5	31,9	10,4
21	6	20,0	100	6	6	20	1-2	7,5	32,0	11,3
22	6	20,0	100	6	6	20	2	4,5	26,9	17,5
23	6	20,0	100	6	6	20	1	7,5	32,0	11,3
24	8	25,3	200	25	25	50	2	4	22,3	11,5
25	9	25,0	200	10	10	10	1	4,5	18,6	11,6
26	10	25,6	200	10	10	50	1	4,5	19,9	12,8
27 *	11	23,5	200	-	-	200	2	4,5	30,1	12,2
28	12	19,5	200	25	25	50	1	3	21,0	11,7

VA = acetato de vinilo

EA = éster etílico de ácido acrílico

ST = estireno

BA = éster butílico de ácido acrílico

a) Tamaño de partícula, cualitativo

1 opaco y traslucido, diámetro aprox. 50 m/μ

2 a 5 tamaños de partícula de entre 1 y 6

6 dispersión blanca como leche, diámetro alrededor de 1 / μ

* La polimerización fué provocada por adición de

2 g de nitrilo de ácido azodiisobutírico.

384706

TABLA 1 (Continuac

Ejem- plo No.	oligo- ure- tano	con- teni- do de sólidos (% e. p.)	can- tidad de sol apli- cada (g)	agua (g)	catalizadores $K_2S_2O_8$ $Na_2S_2O_5$ solución acuo- sa al 3 %		mo- no- me- ro	can- ti- dad (g)
20	6	20,0	100	-	6	6	BA	20
21	6	20,0	100	-	6	6	ST	20
22	6	20,0	100	-	6	6	VA	20
23	6	20,0	100	-	6	6	EA	20
24	8	25,3	200	100	25	25	VA	50
25	9	25,0	200	200	10	10	VA	10
26	10	25,6	200	200	10	10	VA	50
27 *	11	23,5	200	400	-	-	VA	200
28	12	19,5	200	100	25	25	VA	50

VA = acetato de vinilo

EA = éster etílico de ácido acrílico

ST = estireno

BA = éster butílico de ácido acrílico

a) Tamaño de partícula, cua

1 opaco y traslúcido, diáme

2 a 5 tamaños de partícula

6 dispersión blanca como

* La polimerización fué prov

2 g de nitrilo de ácido azodi



384706

Continuacion)

can- ti- dad (g)	tama- ño de par- ticula prome- dio	pH de la dis- per- sion	con- te- nido de sólidos (% e.p.)	viscosidad: vaso de Ford tobera 4 (segundos)
20	1	7,5	31,9	10,4
20	1-2	7,5	32,0	11,3
20	2	4,5	26,9	17,5
20	1	7,5	32,0	11,3
50	2	4	22,3	11,5
10	1	4,5	18,6	11,6
50	1	4,5	19,9	12,8
200	2	4,5	30,1	12,2
50	1	3	21,0	11,7

artículo, cualitativo

ácido, diámetro aprox. 50 m/u

de partícula de entre 1 y 6

blanca como leche, diámetro alrededor de 1 /u

ción fué provocada por adición de

e ácido azodiisobutírico.

384796



1

Tabla 2

Propiedades de película

Ejemplo

- 1 película clara, poco elástica y relativamente dura de elevada resistencia a la tracción
- 5
- 2 película clara relativamente dura de elevada resistencia a la tracción
- 3 película clara blanda altamente elástica
- 4 película blanda elástica de una resistencia a la tracción relativamente baja
- 10
- 5 película opaca dura y quebradiza
- 6 película clara y blanda, poca resistencia a la tracción
- 7 película clara de elevada resistencia a la tracción
- 8 película clara blanda
- 15
- 9 película clara blanda de moderada resistencia a la tracción
- 10 película clara elástica y blanda de elevada resistencia a la tracción
- 11 película clara elástica y blanda de elevada resistencia a la tracción
- 20
- 12 película clara relativamente dura de excelente resistencia a la tracción
- 13 película clara elástica y blanda
- 14 película clara elástica y blanda
- 15 película opaca inelástica relativamente dura
- 25
- 16 película opaca quebradiza y dura

384796



1

Tabla 2 (Continuación)

Propiedades de película

Ejemplo

- 17 película opaca de una resistencia a la tracción relativa-
mente baja
- 18 película clara blanda y elástica
- 19 película clara blanda de buena resistencia a la tracción
- 20 película clara blanda
- 21 película opaca relativamente dura y quebradiza
- 22 película clara blanda
- 23 película clara blanda de una resistencia a la tracción
relativamente buena
- 24-28 películas claras no pegajosas de buena resistencia a
la tracción .

15

20

25





384796

1

Ejemplo 29.

En un matraz con dispositivo agitador, bajo nitrógeno, se introducen 500 g de oligouretano 2 y se les agregan bajo agitación una solución de 1,3 g de persulfato de potasio en 300 g de agua liberada de sales. Subsiguientemente se dispersan en la mezcla 150 g de cloruro de vinilo, se calienta la dispersión a la temperatura de reflujo y se inicia la polimerización por instilación de 0,3 g piro-sulfito de sodio en 100 g de agua. Subsiguientemente se mantiene la temperatura durante 5 horas a 60°C.

10

Propiedades de la dispersión: contenido de sólidos 25,4 %, pH = 5, tamaño de partícula 1.

Propiedades de la película: La dispersión se seca a formar una película clara, no pegajosa, pero quebradiza.

Ejemplo 30.

15

En un autoclave se introducen 500 g del sol del oligouretano 2 y se les agrega una solución de 375 g de agua y de 1 g de persulfato de potasio. Después de expulsar el aire por nitrógeno, bajo presión se introducen 26 g de cloruro de vinilo y 149 g de cloruro de vinilideno. Subsiguientemente se calienta durante 5 horas a 50°C y a continuación durante 5 horas a 60°C. La dispersión tiene un contenido de sólidos de 28,5 % y, después del desecamiento, da una película clara elástica.

20

Ejemplo 31.

25

Análogamente al Ejemplo 30, se mezclan 1000 g de oligouretano 2 con 500 g de agua y 2,7 g de persulfato de



1 potasio y se dispersa la mezcla en un recipiente de presión bajo nitró-
geno conjuntamente con 270 g de cloruro de vinilo. Se calienta la pre-
paración a 55°C y se polimeriza a esta temperatura durante 10 horas.
El contenido del autoclave es homogéneo. La dispersión se seca for-
5 mando una película clara con un contenido de cloro de 25,3 %, corres-
pondiente a una proporción de cloruro de polivinilo de 45 % en peso.

Ejemplo 32.

Se repite el ejemplo precedente, pero la
mezcla de reacción es saturada adicionalmente a la temperatura am-
10 biente con 30 atmósferas de etileno. La dispersión dá, despues del se-
camiento al aire a la temperatura ambiente, una película clara elástica.

Ejemplo 33.

Se repite el ejemplo 31 con 270 g de buta-
dieno, en lugar del cloruro de vinilo. Se obtiene una dispersión estable que
15 por desecamiento al aire, dá una película clara.

Ejemplo 34.

En una marmita con dispositivo agitador,
bajo nitrógeno, se diluyen 500 g de oligouretano acuoso con 175 g de
agua y en los mismos se dispersa una mezcla consistente en 50 partes
20 en peso de estireno, 5 partes en peso de ácido acrílico, 10 partes en
peso de éster oxipropílico de ácido metacrílico, 10 partes en peso
de éter N-metilmetílico de acrilamida y 25 partes en peso de éster
butílico de ácido acrílico. Se polimeriza bajo nitrógeno a 60°C por
instilación dentro de 6 horas, de una solución de 0,5 % en peso (cal-
25 culado sobre la mezcla de monómeros) de sulfato de peróxido de



1 potasio en 50 g de agua y de una solución de 0,05 % en peso de
pirosulfito de sodio en 50 g de agua. La dispersión (con un con-
tenido de sólidos de 29 % en peso) dá, despues del desecamiento,
una película clara que, despues del calentamiento a 180°C (30 mi-
5 nutos), es insoluble en los disolventes usuales. -

Ejemplo 35.

A 500 g de un poliéster neopentil-
glicólico de hexanodiol y ácido adípico (relación molar 22:12:30,
peso molecular 1740) y 36 g de N-butildietanolamina, a 83°C se
10 agregan 113 g de 1,6-diisocianato de hexano. Dentro de 6 minutos,
la temperatura sube a 136°C. Despues de una agitación durante 30
minutos a 131-144°C, se agregan 19 g de úrea. El peso molecular
del oligouretano, antes de la polimerización, es de aproximadamente
5000. Despues de una agitación ulterior durante 30 minutos a
15 130-140°C, se agregan sucesivamente una solución de 18 g de
ácido fosfórico al 85 % en 100 cm³ de agua a 95°C dentro de 9 mi-
nutos, 70 g de éster butílico de ácido acrílico dentro de 4 minutos
y 1000 g de agua de 90°C dentro de 30 minutos. Subsiguientemen-
te, por instilación simultánea de 20 cm³ de una solución al 3 % de
20 persulfato de potasio y de 20 cm³ de una solución al 0,3 % de piro-
sulfito de sodio, a 80°C, se inicia la polimerización. Se sigue agi-
tando durante 2 horas a 80°C y se mezcla con 100 g de una solu-
ción acuosa al 30 % de formaldehido.

Se obtiene un latex blanco de partículas
25 gruesas, contenido de sólidos 35 %.



1 El desecamiento a la temperatura ambiente y un calentamiento posterior a 120°C, dan una hoja blanda transparente y elástica de muy buena resistencia a la hidrólisis.

Ejemplo 36.

5 474 g de un poliéster de dietilenglicol y ácido adípico (relación molar 1,2 : 1 ; peso molecular 2300) y 67 g de 1,6-diisocianato de hexametileno son agitados durante 2 horas a 117-129°C. A esta masa fundida enfriada hasta 81°C se agregan sucesivamente 70 g de éster metílico de ácido acrílico y una solución,
10 preparada media hora antes, consistente en 288 g de una solución al 20 % de taurinato de sodio, 28 g de hidróxido de potasio y 64 g de monoureida de ácido maléico en 100 cm³ de agua. 20 minutos más tarde se agregan sucesivamente 1 g de peróxido de benceno en 5 cm³ de acetona, 1500 cm³ de agua de 70°C y 0,1 g de dimetilanilina en
15 2 cm³ de acetona (como agente iniciador de polimerización). Después de una agitación durante 3 horas a 70°C, la polimerización queda terminada. A la dispersión formada se agregan 100 g de formalina al 30 % y 200 g de ácido fosfórico al 20 %.

Se obtiene un sol opaco bien fluyente.

20. Contenido de sólidos: 32 %.

Ejemplo 37.

Se procede como en el ejemplo precedente, pero con la adición de 70 g de acrilonitrilo, en lugar del éster metílico de ácido acrílico. Se obtiene un sol opaco bien fluyente.

25 Contenido de sólidos : 32 %.

384796

22 OCT 1970

1

Ejemplo 38.

5

10

15

20

25

500 g de glicol de éter polipropilénico del peso molecular y 133 g de diisocianato de toluileno (mezcla de los 2,4- y 2,6- isómeros 65:35) son agitados durante 30 minutos a 80-90°C. Subsiguientemente se agregan 21 g de úrea, en 17 minutos se calienta a 135°C, subsiguientemente, dentro de 30 minutos, se enfria hasta 70°C, se agregan 40 g de N-metildietanolamina, se agita durante una hora a 70°C y entonces se agregan sucesivamente: 100 g de acetato de vinilo, una solución de 30 g de ácido fosfórico al 85 % en 100 cm³ de agua, 1 g de peróxido de benzoilo en 5 cm³ de acetona, 1900 cm³ de agua (70°C), 0,1 g de dimetilnilina en 2 cm³ de acetona. Se polimeriza durante 5 horas a 70°C; subsiguientemente se agregan 50 g de una solución acuosa al 30 % de formaldehido.

Se obtiene un sol espeso al 22 % de partículas finas que, despues del desecamiento a la temperatura ambiente, dá una hoja blanda elástica.

Las indicaciones de porcentaje en los Ejemplos 35 a 38, se refieren al peso. -



384796

N O T A

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 fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 23 de octubre de 1969, nº P 1953 349.4, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo 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 producción de dispersiones acuosas de polimerizados; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de dispersiones acuosas de polimerizados, a partir de monómeros olefínicamente insaturados en presencia de agentes formadores de radicales y de emulsivos conteniendo grupos uretano, caracterizado porque se polimeriza 5 a 95 % en peso de por lo menos un monómero olefínicamente insaturado polimerizable, en presencia de 5 a 95 % en peso de por lo menos una sal de oligouretano de un peso molecular medio de 1500 a 20000, preferiblemente de 2000 a 10000, y de una resistencia a la tracción por debajo de 20 kp/cm²,

5.

10

15.

20

25



384706

preparada a base de un oligohidroxi-compuesto insoluble en agua del peso molecular de 400 a 5000.

5

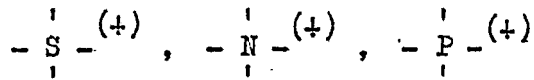
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de oligouretano está presente como un sol acuoso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de la sal de oligouretano en grupos de sal es de 10 a 400 % en miliequivalente.

10

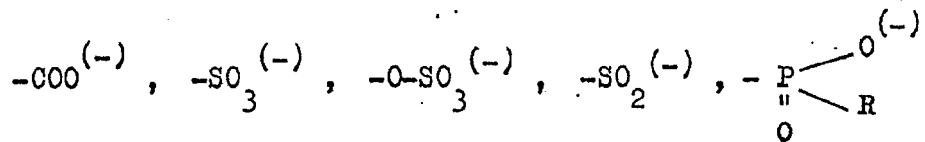
4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se aplican sales de oligouretano catiónicas que contienen por lo menos uno de los siguientes grupos

15



5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se aplican sales de oligouretano aniónicas que contienen por lo menos uno de los siguientes grupos

20.



R = alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo.

25.

6.- Procedimiento según la reivin-



1970

dicación 1, caracterizado porque se emulsiona una parte de los monómeros en el sol acuoso del oligouretano y, una vez iniciada la polimerización, se agrega la parte restante de los monómeros.

5

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una emulsión estable de los monómeros en el sol de oligouretano es agregada a la preparación de polimerización.

10

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una mezcla consistente en la sal de oligouretano y en por lo menos un monómero olefínico, es dispersada por introducción, de agua bajo agitación y subsiguientemente es polimerizada.

15.

9.- Procedimiento para la producción de dispersiones acuosas de polimerizados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de cincuenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 OCT. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado A. GARCIA BRAVO