

387972



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE <u>D 06</u>	_____
SUBCLASE <u>M</u>	_____

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 12 770-Sp.

*Memoria Descriptiva* **387972**

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de recubrimientos de poliuretano.

=====

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

=====

Los recubrimientos de materiales soporte con poliuretano se realizan en numerosos campos industriales. Para ello se emplean materiales de recubrimiento conteniendo poliuretanos, de alto peso molecular, ya formadores de películas, solubles en

5.



- disolventes orgánicos, que en caso dado se someten a una reacción ulterior reticuladora, por ejemplo, con poliisocianatos, o también combinaciones de bajo peso molecular, formadoras de poliuretano, de compuestos lineales o ramificados con átomos de hidrógeno reactivos con el isocianato, y prepolímeros que llevan poliisocianatos o bien grupos isocianato, que sobre el material soporte, por reacción con agentes de reticulación, se transforman en estructuras laminares.
- 5.
10. En la preparación de los recubrimientos con poliuretano, tales como, por ejemplo, recubrimientos de tejidos, se observa, al trabajar en forma continua con las máquinas usuales, cuando se apilan las bandas de tejido recubiertas en uno o ambos lados, una aglutinación más o menos fuerte de las bandas preparadas. Para reducir este indeseado efecto aglutinador ya se ha propuesto en la patente alemana 1012456 el empleo de sales de cinc, de titanio, de circonio y de estaño de ácidos grasos con 6 a 10 átomos de carbono. Estos aditivos reducen la indeseada aglutinación de las bandas recubiertas, pero no pueden evitarla totalmente. Con igual finalidad se han empleado también las sales de ácidos grasos con 12 a 18 átomos de carbono, parafinas y polisiloxanos; una solución de este problema, satisfactoria en todos los aspectos, no se logró sin embargo mediante estas medidas, ya que no se podía evitar una influencia perjudicial en el cuadro de propiedades tecnológicas de los recubrimientos. Así por ejemplo, las sales mencionadas producen una disminución de la estabilidad a la hidrólisis, mientras que con las parafinas y los polisiloxanos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

387972



se presenta una indeseada tendencia a la migración del agente separador, debido a una compatibilidad defectuosa con el poliuretano empleado.

5. Se han descubierto ahora nuevos agentes de separación, adecuados para la obtención de recubrimientos de poliuretano, libres de aglutinación, que no tienen los inconvenientes mencionados y que, además, presentan la ventaja de un efecto acelerador en la reticulación de las masas de recubrimiento de poliuretano después de su elaboración. Los nuevos agentes de separación se caracterizan por los siguientes puntos:

10. a) La presencia de, como mínimo, un grupo alquilo con 8 a 20 átomos de carbono,

15. b) La presencia de, como mínimo, un grupo amino terciario, y

c) La presencia de, como mínimo, un grupo éster o uretano o bien, como mínimo, un grupo hidroxilo transformable por reacción con isocianatos en un grupo uretano.

20. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de recubrimientos de poliuretano, libres de aglutinación, de productos de reacción de poliisocianatos con compuestos que llevan átomos de hidrógeno, reaccionables con los grupos isocianato, empleando simultáneamente agentes de separación, 25. caracterizado porque como agentes de separación se emplean compuestos que

a) como mínimo contienen un grupo alquilo con 8 a 20 átomos de carbono,

30. b) como mínimo un grupo amino terciario y

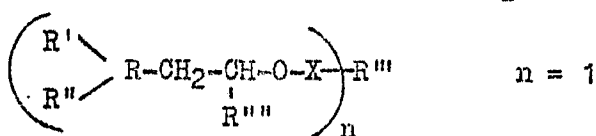


c) como mínimo un grupo éster o uretano o bien, como mínimo, un grupo hidroxilo transformable por reacción con isocianatos en un grupo uretano.

5. Las ventajosas propiedades de los nuevos agentes de separación se basan en el efecto combinado de las características estructurales a) a c). Mientras el buen efecto separador se debe a la presencia de resto largo de hidrocarburo, se garantiza la compatibilidad de los agentes de separación con los poliuretanos empleados por la presencia simultanea del grupo éster o bien uretano.
10. El efecto acelerador sobre la reacción de reticulación se basa finalmente en la presencia de los grupos amino terciarios. Los compuestos similares en su constitución química sin grupos amino, tales como, por ejemplo, las
15. úreas sustituidas por alquilo con 8 a 20 átomos de carbono o bien las amidas tienen también un buen efecto separador, pero no ejercen ningún efecto acelerador sobre la reacción de reticulación. Los grupos alquilo responsables del efecto separador tienen una longitud de 8 a 20,
20. preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono.

Agentes de separación con las características estructurales a) a c) son, por ejemplo, los productos de reacción de aminas sustituidas, monoalcoxiladas con ácidos grasos, o bien los derivados de ácidos grasos con

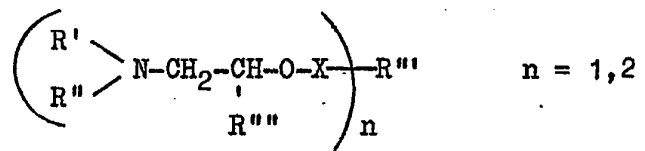
25. 8 a 20, preferentemente 12 a 18 átomos de carbono con monoisocianatos alifáticos con 8 a 20, preferentemente 12 a 18 átomos de carbono en la cadena alifática. Los compuestos de este tipo corresponden a la fórmula general





- en la que R' y R'' significan un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aralifático, aromático o hidroaromático, que en caso dado puede contener también heteroátomos, tales como oxígeno, azufre o nitrógeno, R''' significa un resto alquilo lineal, saturado o insaturado, con 8 a 20 átomos de carbono, R'''' significa hidrógeno, un grupo metilo o etilo y X significa un grupo -CO- ó -CO-NH. En este grupo de
5. de reacción de dimetilamina monoetilada o bien propilada o butoxilada, dietilamina, N-metilciclohexilamina, N,N-metil-anilina, N-etilbencilamina, N-metil-3-metoxi-propilamina, etc, y el dodecil-, cetil-, estearil-, ó oleilisocianato o el ácido dodecan-, tetradecan-, pentadecan-, he
10. xadecan-, heptadecan- u octadecancarboxílico, o bien sus
15. cloruros de ácido o ésteres.

- Mediante reacción de aminas grasas alquiladas, monoalcoxiladas, con 8 a 20, preferentemente 12 a 18 átomos de carbono y ácidos carboxílicos mono-, o bien difuncio-
20. nales, o bien derivados de ácido carboxílico o isocianatos, se obtienen asimismo compuestos de fórmula general

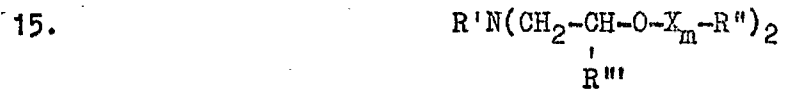


- en la que, sin embargo, R' significa un resto alquilo lineal, saturado o insaturado, con 8 a 20 átomos de carbono y R'' significa un resto alquilo saturado, lineal o ramificado, R''' significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aralifático, aromático, o hidroaromático, mono o bivalente, R'''' signifi
- 25.

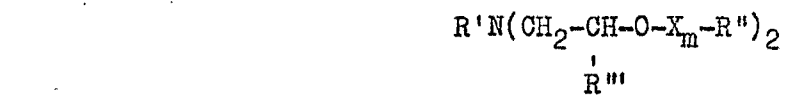


ca hidrógeno, un grupo metilo o etilo y X significa un grupo -CO- ó -CO-NH-. Ejemplos de esta clase de compuestos son los productos de reacción de metilestearilamina monoetilada, o bien propoxilada o butoxilada, metilcetilamina, etiltetradecilamina con, por ejemplo, metilisocianato, etilisocianato, butilisocianato, octilisocianato, dodecilisocianato, fenilisocianato, ciclohexilisocianato, tolulendiisocianato, hexameten-1,6-diisocianato o, por ejemplo, ácido acético, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido adípico, ácido ftálico o bien los correspondientes cloruros de acilo o ésteres.

Compuestos adecuados para el procedimiento de la presente invención son también aquellos de la estructura general



tal y como se obtienen por alcoxilación de aminas grasas con 8 a 20, preferentemente 12 a 18 átomos de carbono, o por reacción de estas aminas grasas alcoxiladas con isocianatos monofuncionales o ácidos carboxílicos, o bien derivados de ácido carboxílico. En la fórmula general



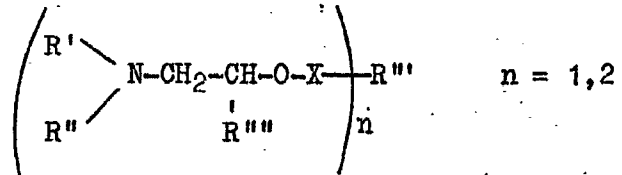
25. significa R' un resto alquilo lineal, saturado o insaturado, con 8 a 20, preferentemente 12 a 18 átomos de carbono, R'' significa hidrógeno o un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, alicíclico, aromático o hidroaromático, R''' significa hidrógeno, un grupo metilo o etilo, X significa un grupo

30.



5. -CO- ó -CO-NH- y m es 0 ó 1, Representantes típicos de este grupo de compuestos son, por ejemplo, los productos de reacción de un mol de dodecilamina, tetradecilamina, estearilamina u oleilamina con dos moles de óxido etilénico, óxido propilénico u óxido butilénico, o bien los productos de reacción de estas aminas alcoxiladas con monoisocianatos, tales como metilisocianato, etilisocianato, propilisocianato, butilisocianato, ciclohexilisocianato, fenilisocianato, etc. o con ácidos carboxílicos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido benzoico, ácido esteárico, ácido oleico, etc. o bien los derivados de ácido carboxílico correspondientes.

10. Para el procedimiento de la presente invención son especialmente adecuados los compuestos de fórmula general



15. cuando R' significa un resto hidrocarburo lineal, saturado, con 12 a 18 átomos de carbono, R'' significa un resto alquilo lineal, saturado, con hasta 3 átomos de carbono, R''' significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático, aralifático, o hidroaromático, mono- o bivalente, R'''' significa un grupo metilo y X significa un grupo -CO- ó -CO-NH-.

20. Los agentes de separación a emplear en el procedimiento de la presente invención se pueden emplear, si se desea un tiempo de reacción especialmente rápido, en caso dado también en presencia de ulteriores catalizadores aceleradores de la reacción de los grupos isocianato

25.



- con los átomos de hidrógeno, tales como, por ejemplo, aminas terciarias o sales orgánicas de estaño-II. Los nuevos agentes de separación a emplear en el procedimiento de la presente invención, se disuelven por regla general en disolventes orgánicos inertes, tales como, por ejemplo, los ésteres, cetonas o hidroccloruros clorados empleados usualmente en la industria, y se agregan a los preparados para el recubrimiento. Si se trabaja sin disolventes, tal y como es el caso en los recubrimientos de materiales soporte mediante calandrado, se pueden incorporar los componentes formadores de película también mediante laminación. Los agentes de separación se emplean en cantidades de un 0,5 a 10 %, preferentemente un 1 a 3%, referido al contenido en materia sólida en la masa de recubrimiento.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Masas de recubrimiento de poliuretano adecuadas para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, los productos de poliadición de alto peso molecular obtenidos según procedimientos conocidos a partir de poliésteres lineales o ligeramente ramificados conteniendo como mínimo dos grupos hidroxilo, poliéteres, amidas de poliéster, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, polilacetonas con el índice hidroxilo 10 a 200 y poliisocianatos, preferentemente diisocianatos en proporción NCO/OH  $\sim$  1.
- 20.
  - 25.

- Los poliuretanos de alto peso molecular tienen propiedades formadoras de películas debido a la proporción equivalente de NCO/OH y no se han de someter a ulteriores reacciones de reticulación. A pesar de su elevado peso molecular se puede efectuar su elaboración, además de me-
- 30.



diante tratamiento con calandras, también en soluciones en disolventes fuertes, tales como por ejemplo, dimetilformamida.

- Masas de recubrimiento de poliuretano adecuadas para el procedimiento de la presente invención son, además, los productos de reacción de los mencionados participantes de reacción tal y como se obtienen por reacción de en una proporción NCO/OH inferior a 1. Los prepolímeros con grupos hidroxilo, obtenidos de esta manera, en cuya preparación se selecciona la proporción NCO/OH preferentemente de manera que se obtengan índices de hidroxilo inferiores a 10, se pueden emplear sin embargo solo con poliisocianatos adecuados para la reticulación. Tales poliisocianatos son, por ejemplo, el producto de adición de 3 moles de 2,4-diisocianatotolueno con un mol de trimetilolpropano o el isocianurato-poliisocianato obtenido por trimerización de 2,4-diisocianatotolueno.

- Finalmente también son adecuadas para el procedimiento de la presente invención las masas de recubrimiento de poliuretano que se obtienen por reacción de los mencionados participantes de reacción en una proporción NCO/OH superior a 1. También estos prepolímeros con grupos isocianato libres se han de someter, para la formación de películas, a una reacción de reticulación. Esta reticulación se puede efectuar bien por reacción con la humedad del aire, después de su elaboración, sin ulterior agente de reticulación o por su elaboración junto con agentes de reticulación. Agentes de reticulación adecuados son, especialmente, los compuestos de bajo peso molecular con varios átomos de hidrógeno activos con relación



a los grupos isocianato, tales como, por ejemplo, glicoles, aminoalcoholes, diaminas, etc.

- En el procedimiento de la presente invención se elaboran las masas de recubrimiento de poliuretano preferentemente como soluciones en las cuales estén contenidas simultáneamente los nuevos agentes de separación y, en caso dado, los reticuladores y los aditivos. Las soluciones se pueden elaborar tanto en procedimiento directo como en procedimiento de inversión. Sustratos adecuados son, por ejemplo, los tejidos de fibras sintéticas o naturales, orgánicas o inorgánicas, o láminas, papel, con trachapados de madera, cuero, fieltro, cristal o también las películas o láminas de materiales orgánicos o inorgánicos o los metales. El empleo simultaneo de materiales de carga, colorantes, aceleradores, plastificantes, polímeros elevados sintéticos, tales como por ejemplo, derivados de la celulosa, PVC y otros mas no reduce el efecto separador de los nuevos agentes de separación. Después de evaporar él o los disolventes queda una película no aglutinante que, en una forma de trabajo continua, por ejemplo, el recubrir tejidos, permite la inmediata aplicación sin que se aglutinen las bandas de tejido.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 1

- Se recubre mecánicamente un tejido de algodón, con un nivelador, por un lado, con 100 partes en peso de una solución al 30 % en éster acético de un polímero elevado conteniendo grupos hidroxilo, con una viscosidad límite  $[\eta]^{25^{\circ}} = 1,06$  (vease "Physik der Kunststoffe" (1961), Akademieverlag Berlin, W. Holzmüller, K. Altenburg, pág. 172), obtenida a partir de 50 partes en peso de poliéster
- 25.
- 30.



- de etilenglicol adípico con el índice hidroxilo 56, 50 partes en peso de poliéster de dietilenglicol adípico con el índice hidroxilo 45 y 7,8 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato, bajo adición de 5 partes en peso de
5. una solución al 75 % de éster acético de un triisocianato obtenido de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de 2,4-toluilendiisocianato y 5 partes en peso de una solución al 10 % en éster acético de un agente de separación obtenido a partir de 2 moles de metilestearilamina monopropoxilada y un mol de 2,4-toluilendiisocianato. Después
10. de eliminar el disolvente en canales secadores con temperaturas crecientes (80 - 120°C) se apila el tejido. Directamente después de la apilación o después de un almacenamiento se puede volver a desenrollar sin aglutinación
15. alguna, cosa que es imposible al trabajar sin el agente de separación. Como el agente de separación empleado actúa simultáneamente como acelerador se ha formado, después de almacenar durante 24 horas a temperatura ambiente, una película reticulada, insoluble en disolventes orgánicos.
20. A pesar de la reticulación acelerada es suficiente el tiempo de residencia en el recipiente y las soluciones terminadas siguen siendo elaborables, también después de 24 horas.

Ejemplo 2

25. Se mezclan 100 partes en peso de una solución al 60 % en éster acético de un prepolímero de NCO, obtenido por reacción un éster dietilenglicólico de ácido adípico, de índice de hidroxilo 10, con isocianurato-poliisocianato en exceso (% de NCO:22,5) a base de 2,4-diisocianatoto
30. lueno en proporción NCO:OH = 6:1 y 20 partes en peso de una

387972



6 FEB. 1971

- solución éster acética al 10 % de un agente de separación, obtenible de dimetiletanolamina y dodecilisocianato, y se aplica en capa delgada sobre papel. Después de retirar el disolvente a 80°C el papel recubierto está tanto antes
5. cuanto después de la reacción  $\text{NCO}-\text{H}_2\text{O}$ , que suministra una película reticulada insoluble, libre de aglutinación mientras que sin el agente de separación el NCO-prepolímero se puede emplear como adhesivo.

Ejemplo 3

10. Se mezclan íntimamente 100 partes en peso de solución al 40 % en éster acético de una masa de recubrimiento, obtenida por reacción de 80 partes en peso de hexanodiolpolicarbonato, de índice de hidroxilo 56, y 20 partes en peso de un éster etilenglicólico de ácido adípico,
15. de índice de hidroxilo 54 con 8,1 partes en peso de hexameten-1,6-diisocianato, 6,5 partes en peso de una solución al 75 % en éster acético de un triisocianato, obtenido de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de toluilendiisocianato, y 5 partes en peso de una solución al 15 % en
20. 1,2-dicloroetano de un agente de separación, obtenido de metiletarilamina monopropoxilada y cloruro acético. De esta solución se estira una película libre de burbujas sobre una placa de cristal libre de grasa y se elimina el disolvente. Se obtiene una película libre de aglutinación
25. tanto antes cuanto después de la reticulación.

Ejemplo 4

- Se prepara una solución a partir de 100 partes de una masa de recubrimiento, obtenida por reacción de 100 partes en peso de un adipato de butanodiol-1,4, de índice de hidroxilo 51, con 7,86 partes en peso de toluilen-
- 30.



- diisocianato (2,4/2,6 mezcla de isómeros 65:35) y 100 partes de lana de nitrocelulosa del grado de viscosidad E 950 (vease Handbuch der Nitrozellulosalacke, Wilhelm Pansegrau-Verlag Berlin-Wilmersdorf (1952) Dr. A. Kraus)
5. en éster acético al 5 % que, junto con 50 partes en peso de una solución al 75 % en éster acético de un triisocianato, obtenido de 1 mol de 1,1,1-trimetilolpropano y 3 moles de 2,4-toluidendiisocianato, y 30 partes en peso de una solución al 10 % en éster acético de un agente de separación,
10. obtenido a partir de 1 mol de cetildietanolamina y 2 moles de metilisocianato, se aplica mediante un dispositivo pulverizador en capa fina sobre cuero, Después de eliminar el disolvente a 80°C se obtiene un recubrimiento libre de aglutinación. Además se reduce el tiempo de secado de tales aprestos a 1/10 del tiempo original sin los agentes de separación.
- 15.

- 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 corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 5 de febrero de 1970, bajo el número P 20 05 115.4, 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 OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE POLIURETANO;

20.

25.

30.

MGE

- 5 FEB 1971

387972

caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de recubrimientos de poliuretano, libres de aglutinación, caracterizado porque comprende la reacción de poliisocianatos con compuestos que llevan átomos de hidrógeno capaces de reacción, con grupos isocianato, y simultáneamente con agentes de separación, que contienen a) como mínimo, un grupo alquilo con 8 a 20 átomos de carbono, como mínimo, un grupo amino terciario y como mínimo, un grupo éster o
- 10. uretano o bien, como mínimo, un grupo hidroxilo transformable por reacción con isocianatos en un grupo uretano.

2ª.- Procedimiento para la obtención de recubrimientos de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

- 15. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

- 5 FEB. 1971

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ ACEBO Y MODER  
D.º.º. Firmado: F. Hernández Ruiz

OME