

15 JUN 1972

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

PATENTE DE INVENCION
Le A 13 623-Sp.

40 16 18

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE POLIADICION
TERMOPLASTICOS.-

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República
Federal Alemana.-

Int. Cl. 2: - C08G-

La presente invención se refiere a un nuevo pro-
cedimiento para la obtención de productos de poliadición
de diisocianato, disolubles en disolventes orgánicos,
preferentemente lineales, termoplásticos; a los produc-
tos de poliadición obtenibles según este procedimiento,

5.

401618



así como al empleo de los productos de poliadicción de diisocianato obtenibles según este procedimiento, para la obtención de recubrimientos sólidos a la luz, revestimientos de lacas e impregnaciones. Ya se conocen numerosos procedimientos para la obtención de productos de poliadicción de diisocianato, reticulados y sin reticular, con pesos moleculares medios y elevados, que son solubles en disolventes orgánicos. Como reticuladores y prolongadores de cadena se emplean aquí agua, diaminas, hidrazina, hidrato de hidrazina, derivados de hidrazina, carbodihidrazida, etc. (DAS 1 048 408, DAS 1 122 254, DAS 1 183 196, DAS 1 278 687, DAS 1 184 947, DAS 1 184 984, OS 2 015 603).

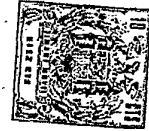
Según los procedimientos conocidos para la poliadicción de isocianato, sin embargo, no es posible sintetizar compuestos de poliadicción de alto peso molecular con elevados contenidos en grupos uretano y, especialmente, grupos úrea o hidrazodicarboxamida, ya que éstos grupos, debido a sus átomos de hidrógeno activos, con relación a los grupos isocianato, ya durante la reacción de poliadicción conducen a ramificaciones indeseadas. Como la solubilidad y la elaboración termoplástica de los compuestos de poliadicción dependen en alto grado de la estructura líneal de la macromolécula se estaba hasta ahora obligado, en la obtención de productos de poliadicción de isocianatos solubles, elaborables termoplásticamente, a mantener unos márgenes de concentración de uretano y especialmente úrea o hidrazodicarboxamida muy estrechos. Así muestra la experiencia que, por ejemplo, la obtención de poliuretano-poliúreas solubles y en forma de



401618

- solución estable al almacenamiento, que no tienda a la formación de gel, a partir de prepolímeros NCO difuncionales, y agua o diaminas como agentes prolongadores de cadena, resulta muy difícil si la cantidad de grupos úrea prolongadores de cadena (calculado sobre el equivalente sin sustituir) sobrepasa el valor de un 1,8 % en peso. Se obtienen entonces, especialmente en la prolongación de cadena de los prepolímeros de NCO en una proporción NCO/NH₂ de 0,9 a 1,2, unas soluciones fácilmente gelificables, de reducida estabilidad al almacenamiento en las que, mediante centrifugación se pueden demostrar un 10 a un 20 % en peso de partes de gelatina.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Estas partes de gelatina no son disolubles, por ejemplo, tampoco en disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida o dimetilacetamida y solo a elevadas temperaturas y durante largos tiempos de solución se pueden disolver mediante disociación térmica de los puntos de reticulación. Si se aumenta la concentración de las unidades -NH-C-NH- en el producto sólido
- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$
- a un 4 a 6 % y más, entonces se obtienen productos de poliadición totalmente insolubles ya que los grupos úrea reaccionan fácilmente con formación de ramificaciones o bien reticulaciones biuret. También al aplicar procedimientos de obtención óptimos, por ejemplo, la lenta dosificación de los prepolímeros de NCO, a temperaturas bajas, a soluciones diluidas de los agentes prolongadores de cadena, las soluciones gelifican aparentemente estables ya después de breve tiempo. Su dispersión o so-

401618



- lución presenta considerables dificultades, de manera que no es posible la fabricación de revestimientos de laca elásticos como goma, estructuras superficiales o recubrimientos sobre bases de madera, metal, tejido
5. o cuero, lacados de material sintético y recubrimientos.

También es imposible una elaboración termoplástica de los productos libres de disolvente.

- Por el contrario, justamente los poliuretanos con elevadas concentraciones de secuencias de úrea o
10. bién úrea-hidrazodicarboxamida son de gran interés, ya que especialmente el grupo úrea tiende considerablemente con más fuerza a desarrollar enlaces de puente hidrógeno que el grupo uretano; de ésta manera se logran mejoras en las propiedades en los productos
15. de poliadición de alto peso molecular mediante la formación de supraestructuras (= reticulación física) en escala más elevada, en la que se aumenta, por ejemplo, la resistencia, tenacidad, dureza, además se pueden obtener productos terminados con mayor estabilidad dimensional.
- 20.

- Sorprendentemente se ha descubierto que en una reacción de desarrollo liso y reproducible se obtienen poliuretanos, poliuretano-úreas, poliuretano-poliúrea-polihidrazodicarboxamida o poliuretano-polihidrazodicarboxamida, en caso dado con concentraciones muy altas
25. de úrea y/o hidrazodicarboxamida, de peso molecular muy alto, fácilmente solubles, totalmente sin reticular, lineales y por lo tanto también termoplásticamente moldeables, o formadores de película, a partir de soluciones,
30. si, para la sintetización de los productos de poliadia-



401618

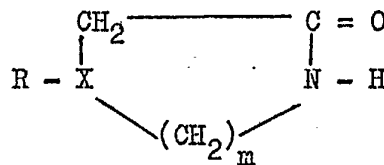
ción, se emplean los agentes prolongadores de cadena activados descritos a continuación.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de productos de poliadición termoplásticos, lineales, solubles en disolventes orgánicos, que son productos de poliadición de

- 5.
- 10.
- 15.

- I. Diisocianatos,
- II. compuestos que llevan dos grupos hidroxilo en posición final, con un peso molecular comprendido entre 400 y 8000 y
- III. agua y/o dioles con un peso molecular inferior a 400, y/o diaminas con un peso molecular inferior a 400, y/o hidrazinas con un peso molecular inferior a 400, como agentes prolongadores de cadena, caracterizado, porque los agentes prolongadores de cadena se emplean en combinación con una lactama de fórmula general

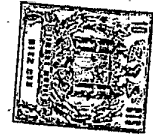
- 20.
- 25.



en la que X significa un grupo OH, significando entonces R hidrógeno y m un número entero de 0 a 9, ó X significa un átomo de nitrógeno, significando entonces R un resto alifático, un resto aralifático o un resto piridino, en caso dado sustituido por restos de alquilo inferior y m representa el número 3, empleándose los agentes prolongadores de cadena y la lactama en cantidades correspondientes a una proporción molar de 0,1 : 1 a 10 : 1.

En las combinaciones de prolongador de cadena para lactamas a emplear según la presente invención se trata esencialmente de los productos de adición de lacta-

- 30.



- ma/agua descritos en la solicitud de patente alemana P 20 62 289.3, de los productos de adición de lactamas y alcoholes difuncionales, descrito en la solicitud de patente alemana P 20 62 288,2 o bien de los correspondientes productos de adición de lactamas y diaminas o hidrazinas. La reactividad de los agentes prolongadores de cadena con isocianatos está considerablemente aumentada por la formación de los productos de adición, de manera que en las combinaciones de prolongador de cadena/lactama se trata de prolongadores de cadena altamente activados. A esta alta reactividad se debe en primer lugar que, según el procedimiento de la presente invención, sea posible la síntesis de moléculas de cadenas de alto peso molecular sin ramificar, ya que, por ejemplo, la velocidad de reacción de prepolímeros de NCO difuncionales con los agentes prolongadores de cadena activados de la presente invención es un múltiplo de la velocidad de reacción del mismo prepolímero de NCO con grupo uretano o grupos úrea. La última reacción que conduce a ramificaciones de molécula queda por lo tanto inhibida a favor de la reacción prolongadora de cadena.

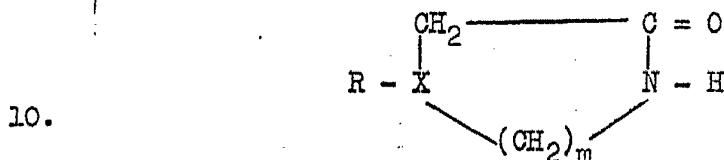
- La obtención de los agentes prolongadores de cadena altamente activados, a emplear según la presente invención, se realiza mediante simple mezcla de una lactama de la clase exactamente definida a continuación con el correspondiente agente prolongador de cadena a temperaturas de 0 a 100°C, preferentemente a 30 a 70°C, obteniéndose por general líquidos que, también a temperatura ambiente, tienen viscosidades destacadamente bajas. Para el procedimiento de la presente invención entran especial-



401618

mente en consideración las combinaciones de 1 mol de lactama con 0,1 a 10, preferentemente 0,3 a 4 moles de prolongador de cadena difuncional.

- 5. Para la obtención de los agentes prolongadores de cadena activados, a emplear en el procedimiento de la presente invención, entran especialmente en consideración las lactamas de fórmula general



- 15. en la que X significa un grupo CH, significando entonces R hidrógeno y m un número entero de 0 a 9 ó X significa un átomo de nitrógeno significando entonces R un resto C₁-C₄-alquilo, en caso dado ramificado, un resto C₇-C₁₄-alquilo o un resto piridino en caso dado sustituido por resto C₁-C₄-alquilo y m significa el número 3.

- 20. Ejemplos de tales lactamas son, especialmente las lactamas de los ácidos -aminocarboxílicos, tales como el ácido 3-aminopropiónico, ácido 4-aminobutírico, ácido 5-aminovalérico, ácido 6-aminocaprónico, ácido 10-aminocaprónico; las azalactamas N-sustituidas, tales como la 1-N-metil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-butil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N-bencil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), 1-N- α -piridil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3), etc. Lactamas preferentes son la butirolactama, valerolactama, 1-N-metil-hexahidro-1,4-diazepinona-(3)
- 25. y especialmente la ϵ -caprolactama.

- 30. Ejemplos de los agentes prolongadores de cadena a emplear según la presente invención en forma activa son agua, dioles con un peso molecular de hasta 400,



401618

- tal como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, tiodiglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-dimetilol-benceno etc. y hidrazinas o bien
5. diaminas adecuadas son, por ejemplo: hidrato de hidrazina, hidrazina, N-metilhidrazina, N,N-dimetil- y dietilhidrazina, etilendiamina, trimetilendiamina, 1,2-diaminopropilendiamina, tetrametilendiamina, N-metilpropilendiamina-(1,3), pentametilendiamina, trimetilhexametilendiamina,
10. hexametilendiamina, octametilendiamina, undecametilendiamina, diaminometilciclobutano, 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diaminodíciclohexilmetano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, 1-metil-2,6-diaminociclohexano, m-xililendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano,
15. p-aminobencilamina, 3-cloro-4-aminobencilamina, hexahidrobencidina, 2,6-dicloro-1,4-diaminobenceno, p-fenilendiamina, tolulilendiamina-(2,4), 1,3,5-triisopropilfenilendiamina-(2,4), 1,3,5-trimetilfenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6), 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifeniléter. Hidrazinas y aminas especialmente preferentes son hidratos de hidrazina, N,N-dimetilhidrazina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano,
20. hexametilendiamina, m-xililendiamina, 4,4-diamonodíciclohexilmetano, éster de lisinmetilo, trimetilhexametilendiamina, 1-metil-2,4-diaminociclohexano.
- 25.

La activación de los agentes prolongadores de cadena mediante las lactamas se efectúa probablemente por formación de un producto de adición altamente reactivo con relación a los grupos isocianato de la estructura indicada a continuación como ejemplo

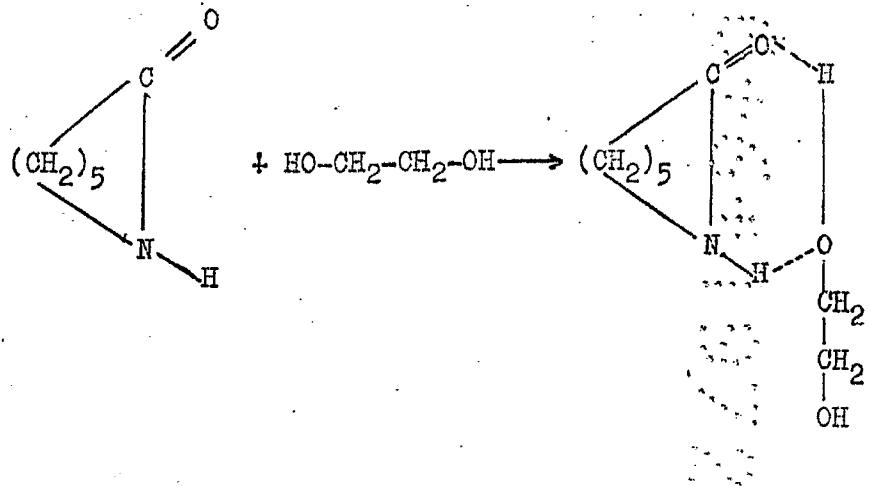
30.



401618

para la combinación equimolar de ϵ -caprolactama/etilen-
glicol

5.



10.

15.

20.

25.

Al emplear un exceso de lactama se transforma naturalmente también el segundo grupo hidroxilo en su forma activada. Para el empleo según la presente invención de los agentes prolongadores de cadena activados no es sin embargo necesario, como ya se ha expuesto, emplear, por cada mol de grupos reaccionables con relación a los grupos isocianato del agente prolongador de cadena, 1 mol de lactama, ya que también al emplear un defecto de lactama se logra la total activación del agente prolongador de cadena, lo que se debe a que la lactama, durante la reacción del grupo activado, es puesta en libertad e inmediatamente está disponible para la activación de ulteriores grupos reaccionables con relación a los grupos isocianato.

30.

La capacidad de reacción de agua con relación a los grupos isocianato se aumenta por una formación de producto de adición de éstas, por ejemplo, con ϵ -caprolactama de la proporción agente de prolongador de cadena/lactama, ampliamente independiente, en un fac-



401618

tor de 330, el etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,3-butanodiol etc. muestran una capacidad de reacción con relación a los grupos isocianatos aumentada en el factor 230 a 280. También las aminas o hidrazinas muy reaccionables con relación a los grupos isocianato son considerablemente activadas por la formación de producto de adición.

5.

El empleo según la presente invención de los

agentes prolongadores de cadena activados para la realización de reacciones de poliadición de diisocianato ofrece en detalle las siguientes ventajas:

10.

a) Se pueden obtener productos de poliadición sin reticular, solubles, con una concentración de porcentos en peso muy elevados de grupos uretano y -NH-C-NH- así como

15.

-NH-C-NH-NH-C-NH- referido al producto O de poliadición sólido, que están libres de cuerpos de gel.

b) Se pueden obtener poliuretano-poliúreas o poliuretano-polihidrazodicarboxiamidas de alto peso molecular, en

20.

caso dado sólidas a la luz, que son solubles en los disolventes convencionales en la industria de las lacas y textiles y, por ejemplo, a pesar de elevadas concentraciones de grupos úrea, por ejemplo, de 5 a 9 % en peso, se pueden disolver en mezclas de disolventes de hidro-

25.

carburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno etc. y alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropanol, terc.-butanol (proporción de mezcla 70:30 a 30:70)

30.

sin la adición de dimetilformamida. Son estables al almacenamiento y no muestran ninguna tendencia a la gelificación.



401618

5. c) Siempre que se empleen productos de adición de lactama, que contienen agua activada, se presenta el agua empleada como agente prolongador de cadena en "forma orgánicamente soluble" y, por lo tanto, se puede mezclar homogéneamente con isocianatos, compuestos polihidroxílicos, disolventes, etc. De esta manera se garantiza un desarrollo homogéneo de la poliadición. Lo mismo vale para las mezclas de lactama-diamina, lactama-agua-diamina o lactama-agua-hidrazina, mezclas de lactama-etilenglicol-diamina, etc., de manera que especialmente en las mezclas de disolventes de hidrocarburos aromáticos y alcoholes se pueden realizar reacciones óptimas de prolongación de cadena.

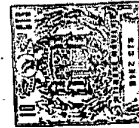
10. d) El empleo de agentes prolongadores de cadena activados permiten, además, hasta al emplear poliisocianatos de reacción muy lenta, tal y como representa por ejemplo el 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano



25. cuyo grupo NCO, que se encuentra en el átomo de carbono secundario, reacciona con una gran lentitud, obtener producto de poliadición sin catalizadores, especialmente sin sales metálicas, especialmente sin sales de estaño-II y estaño-IV. De esta manera se obtienen productos de poliadición con una estabilidad mejorada al envejecimiento, a la hidrólisis y a la oxidación. En caso dado

30. se pueden emplear naturalmente los catalizadores usua-

401618



les en la química de los poliisocianatos, tales como bases terciarias orgánicas, sales alcalinas, sales metálicas etc., para acelerar adicionalmente la poliadición. Como catalizadores sean mencionados la dimetilbencilamina, N-metilimidazol, trietilendiamina, estaño-II-octoato, estaño-IV-dibutildilaurato, complejos metálicos de Co, Fe, Zn, Bi, Al, Cu, Ni con acetilacetatos, acetóacetato, etc.

Los prolongadores de cadena activados a emplear según la presente invención son ventajosamente, por regla general, líquidos de poca viscosidad con una solubilidad extraordinariamente buena en los más diferentes disolventes orgánicos, poliisocianatos, en prepolímeros de NCO y en los compuestos polihidroxílicos adecuados para las reacciones de diisocianato etc. de manera que está garantizada una realización homogénea de la reacción y prolongación de cadena, especialmente en las poliadiciones de diisocianato preferentes que comprenden la proporción entre NCO/NH₂ o bien NCO/OH de 0,9 a 1,1.

Compuestos dihidroxi de alto peso molecular, adecuados para el procedimiento de la presente invención, son especialmente los poliésteres difuncionales que llevan grupos hidroxilo en posición final, con un peso molecular de 400 a 8000, preferentemente 800 a 2500, poliéteres difuncionales, que llevan grupos hidroxilo en posición final, con el peso molecular 400 a 8000, preferentemente 800 a 2500, así como los correspondientes dihidroxi-poliacetales, dihidroxi-policarbonatos, etc., difuncionales. Ejemplos de tales compuestos dihidroxilo de alto peso molecular, conocidos en la química de

401618



los poliuretanos, se encuentran descritos, entre otros, en el *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, "Polyrethane", Carl Hanser-Verlag, München, (1966) páginas 47-74.

- Como diisocianatos se pueden emplear en el
5. procedimiento de la presente invención diisocianatos arbitrarios, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos. Ejemplos de tales son: 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,5-pentametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato-(1,6),
 10. 1,12-dodecametilendiisocianato, 1,2-diisocianatometil-ciclobutano, dicitlohexil-4,4'-diisocianato, dicitlohexil-metan-4,4'-diisocianato, p- y m-xililendiisocianato, lisinmetilesterdiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano;
 15. 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano é isómeros, 2,4-toluilendiisocianato, 2,6-toluilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianato-difeniléter, 1,5-naftilendiisocianato y los telomerizados de NCO de los diisocianatos antes mencionados, de la clase descrita en la patente francesa 1 593
 20. 137, especialmente aquellos del hexametilendiisocianato y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano con acetato de vinilo, cloruro de vinilo, estireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y acrilato de butilo.
 25. También son adecuados los diisocianatos que contienen grupos semicarbácida, tal y como se mencionan en la solicitud de patente alemana P 17 20 711.3 especialmente aquellos de 2 moles de hexametilendiisocianato ó 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y un mol de N,N-dimetilhidrazina.
 - 30.

401619



5. En una forma de realización preferente del procedimiento de la presente invención se preparan de los diisocianatos, de bajo peso molecular, y de los compuestos dihidroxilo, de alto peso molecular, primeramente, en forma conocida, por reacción de los participantes de la reacción en una proporción NCO/OH de 1,5 a 2,3, preferentemente 1,8 a 2, los prepolímeros que llevan grupos isocianato en posición final.

10. La reacción según la presente invención de estos compuestos de alto peso molecular, que llevan grupos isocianato en posición final, con los agentes prolongadores de cadena activados se puede realizar en masa o en solución a temperaturas de -50°C a 140°C , preferentemente a 5°C a 40°C . En este caso puede ser ventajoso dosificar el diisocianato de alto peso molecular en caso dado junto con 1 a 6 veces su cantidad molar de diisocianatos monómeros a agentes prolongadores de cadena activados líquidos presentados, o bien a sus mezclas o a soluciones de estos agentes prolongadores de cadena activados.

15. Trabajando de esta manera se pueden obtener, por ejemplo, al emplear diaminas activadas en exceso, productos de poliadición de alto peso molecular que contienen grupos finales ω, ω -diamino, que son accesibles a muchas reacciones de modificación de los grupos finales.

20. También se puede hacer reaccionar en secuencia inversa los participantes en la reacción, presentándose en la mezcla de reacción, al emplear un exceso de NCO, productos de poliadición de grupos NCO libres que por impurezas del disolvente etc., es decir por reacciones

401618



de interrupción de cadena son finalmente saturadas. Para la obtención de productos de poliadición de muy alto peso molecular se trabaja preferentemente en proporción molar NCO-prepolímero: prolongador de cadena activado de 1:1.

5.

Preferentemente se realiza el procedimiento de la presente invención en presencia de disolventes orgánicos, tal como, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, cloruro metilénico, cloroforno, percloroetileno, metilisopropilcetona, benceno, tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metilglícol, acetato de etilglícol tetrahidrofurano o bien en mezclas de disolventes.

10.

Al emplear las diaminas activadas o bien

15.

hidrazinas de la presente invención como agentes prolongadores de cadena también es posible emplear mezclas de disolventes que lleven alcoholes tales como etanol, isopropanol, butanol etc., ya que las aminas, o bien hidrazinas, tienen una tendencia preferente a la formación de productos de adición con lactamas y por lo tanto la reacción de prolongación de cadena con las diaminas o bien hidrazinas se desarrolla con bastante más rapidez que la reacción interruptora de cadenas con el alcohol presente en las mezclas de disolventes.

20.

25.

Mezclas de disolventes preferentes para la obtención de poliuretano-poliúreas o bien poliuretano-poliúreas-polihidrozodicarboxiamidas son benceno/tolueno/xileno/isopropanol (1:1:1:1); xileno/tolueno/terc.butanol (1:1:1); xileno/tolueno/etilglícolacetato/isopropanol

30.



401618

- (1:1:1:1) y especialmente las mezclas dimeras de tolueno e isopropanol o bien tolueno terc.butanol en proporción en peso de 70:30 hasta 30:70. En caso dado se pueden emplear también simultáneamente disolventes fuertemente polares tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, tetrametilúrea etc. Para la realización del procedimiento de la presente invención en solución se trabaja preferentemente en un margen de temperatura de 10 a 45°C.
- 5.
10. Como ya se ha mencionado, el procedimiento de la presente invención, permite entre otras cosas, la obtención de poliuretano-poliúreas o bien poliuretano-polihidrazodicarboxiamidas lineales, de alto peso molecular, con propiedades especialmente ventajosas. Estos compuestos, que no se pueden obtener según procedimientos conocidos, se caracterizan por contener un 6 a 12, preferentemente un 9,6 a 10,6 % en peso de unidades -NH-CO-NR- y una viscosidad interna de su solución al 0,5 % en dimetilformamida de 0,5 a 1,5. El resto R indicado en la fórmula anterior corresponde al N-sustituyente de la diamina o bien hidrazina empleada, y significa, en el caso de las diaminas bprimarias, o bien de hidrazina, o bien de hidrato de hidrazina, hidrógeno, en el caso de emplear diaminas o bien hidrazinas N-alquilsustituidas, un resto alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Objeto de la presente invención son, por lo tanto, también las poliuretano-poliúreas o bien poliuretano-polihidrazodicarboxiamidas de constitución lineal, caracterizadas por contener 6 a 12 % en peso de unidades

401618



-NH-CO-NR-, donde R significa hidrógeno o un resto alquilo inferior y tiene una viscosidad interna de su solución al 0,5 %, en dimetilformamida a 21°C, de 0,5 a 1,5.

5. Otra ventaja especial del procedimiento de la presente invención es el hecho de que también al emplear isocianatos alifáticos de reacción lenta se logra la obtención de productos de poliadicción de cadena larga, de alto peso molecular, disolubles en los disolventes, se caracterizan por excelente solidez a la luz, alta
10. elasticidad y demás muy buenas propiedades técnicas de las lacas. También los productos de poliadicción obtenidos según el procedimiento de la presente invención, empleando diisocianatos que llevan grupos isocianato aromáticamente enlazados, son adecuados, siempre que se
15. pueda prescindir de una solidez a la luz, como aglutinantes para los sistemas de lacas a secar físicamente.

- El objeto de la presente invención es, por lo tanto, también el empleo de los productos de poliadicción que se obtienen según el procedimiento de la presente
20. invención para la obtención de recubrimientos, revestimientos de laca e impregnaciones.

- Como aglutinantes de laca son especialmente adecuados los productos de poliadicción obtenidos empleando según la presente invención 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-
25. isocianatometil-ciclohexano, m-xilileno-diisocianato, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 2,6-diisocianatocapronato o bien los telomerizados de vinilo de estos diisocianatos como componente isocianato y agua activada según la presente invención o las diaminas correspondientes a los
30. diisocianatos mencionados.

401618



- Las soluciones de estos productos de poliadi-
ción, especialmente las mezclas antes mencionadas de
hidrocarburos aromáticos y alcoholes, se destacan por
una transparencia límpida como el agua, no tienden a
la formación de gel, tienen una estabilidad al almace-
namiento ilimitada y tienen excelentes propiedades for-
madoras de película. La formación de películas de las
lacas, que contienen tales productos de poliadición
como aglutinante, se basa exclusivamente en el secado
físico por evaporación del disolvente. Tales lacas, que
contienen productos de poliadición como aglutinantes,
son especialmente adecuadas para recubrimientos de rá-
pido secado especialmente para el lacado de materia-
les sintéticos y cuero.
- 5.
- 10.
15. Los productos de poliadición que se obtienen
según el procedimiento de la presente invención son ma-
teriales sintéticos termoplásticamente elaborables y
por lo tanto se pueden transformar mediante elabora-
ción termoplástica en cuerpos moldeados de forma arbi-
traria.
- 20.
25. La lactama empleada como activador en el pro-
cedimiento de la presente invención se puede eliminar
del producto de poliadición, obtenido según el procedi-
miento de la presente invención, bien por extracción
con agua o se mantiene como plastificante en el mate-
rial sintético obtenido según la presente invención.
30. Los productos de poliadición obtenidos según
el procedimiento de la presente invención se pueden trans-
formar, si se desea, también con ayuda de reactivos de
efecto reticulador, tales como, por ejemplo, trisocia-



401618

natos, epóxidos, formaldehído o sustancias cededoras de formaldehído, en materiales sintéticos, duroplásticos reticulados. Los ejemplos siguientes explican la gran variación de la invención.

5. Ejemplo 1

A) Obtención de algunos agentes prolongadores de cadena activados a base de ξ -caprolactama.

En cada caso se mezclan entre 50 y 70°C, 113 partes en peso de ξ -caprolactama cristalizada, del p.f. 70°C con

10.

- a) 18 partes en peso de agua (1 mol)
- b) 23,4 partes en peso de agua (1,3 moles)
- c) 36 partes en peso de agua (2 moles)
- d) 54 partes en peso de agua (3 moles)

15.

- e) 90 partes en peso de agua (5 moles)
- f) 180 partes en peso de agua (10 moles)
- g) 62 partes en peso de etilenglicol (1 mol)
- h) 122 partes en peso de etilenglicol (2 moles)
- i) 90 partes en peso de 1,4-butanodiol (1 mol)

20.

- j) 180 partes en peso de 1,4-butanodiol (2 moles)
- k) 106 partes en peso de tiodiglicol (1 mol)
- l) 340 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (2 moles)

25.

- m) 170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (1 mol)
- n) 170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano y

116 partes en peso de hexametilendiamina (1 mol + 1 mol)

30.

- o) 136 partes en peso de m-xililendiamina (1 mol)



701618

- p) 198 partes en peso de 4,4'-diaminociclohexano
- q) 74 partes en peso de terc.butanol y
170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-
metil-ciclohexano (1 mol + 1 mol)
5. r) 148 partes en peso de terc.butanol y
340 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-
metil-ciclohexano (2 moles + 2 moles)
- s) 60 partes en peso de isopropanol y
170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-
metil-ciclohexano (1 mol + 1 mol)
10. t) 74 partes en peso de terc.butanol y
170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-
metil-ciclohexano (1 mol + 1 mol)
- u) 74 partes en peso de terc.butanol y
15. v) 50 partes en peso de hidrato de hidrazina (1 mol + 1 mol)
74 partes en peso de terc.butanol y
50 partes en peso de hidrato de hidrazina y
170 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-
metil-ciclohexano (1 mol + 1 mol + 1 mol)
20. w) 90 partes en peso de 1,4-butanodiol y
340 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-
metil-ciclohexano (1 mol + 2 moles)
- x) 119 partes en peso de N-metildietanolamina,
50 partes en peso de hidrato de hidrazina y
25. 340 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-
metil-ciclohexano (1 mol + 2 moles + 2 moles)

En todos los casos a) a x) se obtienen líquidos de baja viscosidad de excelente miscibilidad con los más diversos compuestos polihidroxílicos, los más diversos disolventes orgánicos, los más diversos poliiso-

30.

401618



- cianatos y sus prepolímeros de NCO, etc. La activación del agua y de los dioles, con respecto a su reactividad con relación a los grupos NCO, corresponde en el caso de los productos de adición arriba mencionados a un factor de 330 o bien 230 a 250. También la velocidad de reacción de las diaminas o bien de las hidrazinas, con relación a las soluciones de diisocianato diluidas, se dobla por la formación del producto de adición con ξ -caprolactama.
- 5.
10. B) Obtención de un diisocianato de alto peso molecular (= prepolímero NCO)
200 partes en peso (0,1 mol) de un adipato poliéster de etilenglicol del índice OH 56 se deshidratan durante 30 minutos a 120°C y a continuación se hace reaccionar durante
15. 7 minutos a esta temperatura con 33,6 partes en peso (0,2 moles) de hexametildisocianato al prepolímero de α, ω -diisocianato. Contenido NCO: 3,6 %.
- C) procedimiento según la presente invención.
El prepolímero de α, ω -diisocianato obtenido
20. según B) se diluye con 150 partes en peso de acetona y a 60°C se introduce y agita en 673 partes en peso de un compuesto de adición líquido de 1 mol de ξ -caprolactama y 1,2 moles de agua. Se obtiene una solución clara, que se vierte sobre una base de chapa en un espesor de 0,5 cm
25. y se calienta ulteriormente a 70°C durante 4 horas. Bajo disociación de CO₂ se forma una poliuretano-poliúrea en forma de una lámina porosa. Esta lámina se deshidrata, se elimina de esta manera ampliamente de la ξ -caprolactama y se desmenuza en granulados. Mediante extracción con
30. agua a 65°C se liberan los granulados de las pequeñas car-



401618

- tidades de ϵ -caprolactama y a continuación se seca en vacío a 70°C. Si bien para la obtención de este poliuretano-poliúrea el agua activada se emplea en un exceso extremadamente elevado como prolongador de cadena para la obtención de los grupos úrea (exceso aproximadamente 59 veces molar, referido al NCO) se obtiene, sorprendentemente, sin reacciones de interrupción de cadena prematuras, una poliuretano-poliúrea de alto peso molecular, línea y termoplástica, que a 20°C en dimetilformamida muestra una viscosidad interna de 1,1 medido en una solución al 0,5 %, y que tiene 2,53 % en peso de unidades -NH-CO-NH-. La poliuretano-poliúrea sólida a la luz, de alto peso molecular, se disuelve claramente a 70°C en dimetilformamida hasta en un 22 % en peso.
5. Si se preparan películas de 1 mm de grosor, vertiendo la solución se obtienen láminas transparentes, dilatables, altamente elásticas que, después de su estirado tienen una elevada resistencia a la tracción de 290 (kp/cm²).
10. Ejemplo 2
20. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1 B y en la preparación del producto de partida se sustituye el hexametildiisocianato por
25. a) 44,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano
- b) 37,6 partes en peso de m-xililendiisocianato
- c) 42 partes en peso de trimetilhexametildiisocianato
- d) una mezcla de 16,8 partes en peso de hexametildiisocianato y 22,2 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano
- 30.



401618

- e) 58 partes en peso de un telomerizado de isocianato, obtenido según la patente francesa 1 593 137, de hexametilendiisocianato y acetato de vinilo que contiene injertado un 40 por ciento en peso de acetato de polivinilo y se ha disuelto en hexametilendiisocianato en exceso.
5. El contenido en NCO de la solución es de un 29 % proporción en hexametilendiisocianato 58 % en peso
- f) 52,4 partes en peso de 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano
10. g) 50 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano
- h) 34,8 partes en peso de 1-metilbenceno-2,4-diisocinato
- Los prepolímeros de α,ω -diisocinato obtenidos según a) hasta h) se hacen reaccionar exactamente según las indicaciones del ejemplo 1, C con el agente prolongador de cadena activado (673 partes en peso) de 1 mol de ϵ -caprolactama y 1,2 moles de agua y se purifica como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtienen formadores de película elásticos, de alto peso molecular, siendo todos ellos termoplásticos y disolviéndose claramente, por ejemplo, en dimetilformamida o dimetilacetamida
15. sin formar ningún gel. Las poliuretano-poliúreas obtenidas en a), b), d) y f) se disuelven claramente sorprendentemente sin adición de dimetilformamida en tolueno/isopropanol (1:1), tolueno/terc.butanol (70:30), xileno/isopropanol (70:30), en ciclohexanona y en tolueno/terc.
20. butanol/metiletilcetona (40:30:30), mientras, sorprendentemente, los productos no se disuelven en los aromatos mencionados ni en los alcoholes antes mencionados. Si se vierten soluciones al 20 % de poliuretano-poliúreas en
25. tolueno/terc.butanol o tolueno/isopropanol (1:1) de los
- 30.

401618



productos obtenidos según a), b), d) y f) sobre bases de madera, chapa de metal, textiles, cuero y materiales sintéticos se obtienen películas blandas, sin embargo altamente elásticas, con elevada resistencia a la abrasión y a la rotura por pandeo, que poseen una extremada solidez a la luz y, por ejemplo, se pueden emplear para la obtención de revestimientos de laca y recubrimientos altamente elásticos.

5.

10.

Las viscosidades internas de las soluciones al 0,5 % en dimetilformamida de los productos de adición aquí descritos se encuentran entre 0,85 a 1,2. El contenido en unidades úrea se encuentra entre 2,36 y 2,48 % en peso.

Ejemplo 3

15.

20.

25.

Se deshidratan 200 partes en peso (C,1 mol) de un poliéster de ácido adípico-etilenglicol de índice OH 56 durante 30 minutos a 120°C y a continuación se hacen reaccionar a esta temperatura con 44,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (0,2 moles) al prepolímero γ , δ -diisocianato. Se deja caer la temperatura del prepolímero de NCO a 100°C, se diluye con 100 partes en peso de tolueno, la solución se enfría a 25°C y esta solución del prepolímero de NCO se gotea en el plazo de 20 minutos, bajo buena agitación, en una solución de 22,6 partes en peso del prolongador de cadena activado obtenido según el ejemplo 1 apartado 1 A)1) en 422 partes en peso de tolueno y 522 partes en peso de terc.butanol.

30.

Se obtiene una solución viscosa, de transparencia limpia como el agua de una poliuretano-poliúrea que

401618



- contiene aproximadamente un 20 % en peso de material sólido de alto peso molecular; esta está totalmente libre de cuerpos de gelatina, es ilimitadamente almacenable, y no varía en el plazo de 1/2 año ni a temperatura ambiente ni a 50°C. La solución posee una viscosidad de 28 730 cP a 21°C; las poliuretano-poliúreas disueltas, poseen grupos finales α, ω -diamino, que mediante adición de 2 partes en peso de metoximetilisocianato se pueden transformar cuantitativamente en los correspondientes α, ω -úreametoximetiléteres. Los grupos finales producidos conducen a 140°C a la ulterior condensación o bien reticulación del formador de película polímero.
- 5.
- 10.

- Se procede exactamente según las indicaciones de este ejemplo y como agente prolongador de cadena activado se emplean en cada caso 0,1 mol de los agentes prolongadores de cadena amínicos activados descritos en el ejemplo 1 bajo A), m), n), o), p), q), u), v), w) y x), entonces se obtienen poliuretano-poliúreas o bien poliuretano-polihidrazodicarboxiamidas transparentes ilimitadamente almacenables, en soluciones al 20 % de alto peso molecular, que están totalmente libres de cuerpos de gel, en solución al 20 % en tolueno/terc.butanol (1:1) muestran las siguientes viscosidades y esencialmente muestran todos los grupos finales α, ω -diamino- o bien -hidrazida:
- 15.
- 20.

- 25.
- m) poliuretano-poliúrea: $\eta_{21^\circ\text{C}}$: 26700 cP
- n) poliuretano-poliúrea con secuencias de grupos úrea de la hexametildiamina e isoforondiamina (1:1): $\eta_{21^\circ\text{C}}$: 45000 cP
- o) poliuretano-poliúrea: $\eta_{21^\circ\text{C}}$: 38900 cP
- 30.
- p) poliuretano-poliúrea: $\eta_{21^\circ\text{C}}$: 26900 cP

401618



- q) poliuretano-poliúrea: $\eta_{21^{\circ}\text{C}}$: 27400 cP
- u) poliuretano-poliúrea: $\eta_{21^{\circ}\text{C}}$: 27400 cP
- v) poliuretano-poliureapolihidrazodicarboxiamida: $\eta_{21^{\circ}\text{C}}$: 24300 cP
- 5. w) poliuretano-poliúrea: $\eta_{21^{\circ}\text{C}}$: 29500 cP
- x) poliuretano-poliúrea-polihidrazodicarboxiamida: $\eta_{21^{\circ}\text{C}}$: 35800 cP

Si las soluciones de poliuretano-poliúrea o bien poliuretano-poliúrea-polihidrazodicarboxiamidas (al 20 %) de alto peso molecular que muestran grupos finales ω , ω -amino, obtenidas en este ejemplo, se agitan rápidamente por cada 100 partes en peso con 5 partes en peso de un triisocianato de biuret de 3 moles de hexametilendiisocianato de 3 moles de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y 1 mol de agua y las mezclas se aplican sobre bases de cristal, chapa o bien de madera, se obtienen revestimientos de laca o bien recubrimientos blandos, resistentes a la abrasión, de máxima solidez a la luz.

Ejemplo 4

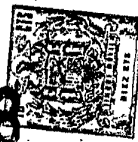
20. Este ejemplo muestra con especial claridad que, contrariamente a todos los procedimientos descritos hasta ahora en la literatura, según el presente procedimiento es posible obtener poliuretano-poliúreas ampliamente lineales de concentración de -NH-C-NH- extremadamente alta sin

25.
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$
 previa reticulación y sin cuerpos de gel en las soluciones obtenidas.

220 partes en peso (0,1 mol) de un poliéster de ácido adípico-1,4-butanodiol de índice OH 51 se hacen reaccionar como se ha mencionado en el ejemplo 3 con 44,4 partes en peso

30.

401618



- de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (0,2 moles) al prepolímero α, ω -diisocianato y a continuación se diluye a 95°C con una solución de 44,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (0,2 moles) en 100 partes en peso de tolueno.
5. La solución obtenida contiene 0,1 mol de un macrodiisocianato (prepolímero de NCO) y 0,2 moles del 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano monómero. Esta solución se vierte en un embudo goteador graduado (= 420 cm³). En el transcurso de 20 minutos se gotean 390 cc de esta solución de prepolímero bajo buena agitación a 20 a 25°C, en una solución de 620 partes en peso de tolueno y 720 partes en peso de terc.butanol y 68 partes en peso del prolongador de cadena activado mencionado en el ejemplo 1 A bajo 1) (proporción NCO/NH₂ = 0,93). Se obtiene una solución de transparencia límpida como el agua, viscosa, de una poliuretano-poliúrea que contiene aproximadamente un 20 % en sustancia activa de alto peso molecular, La concentración en unidades -NH-C-NH- asciende aproximada-
10.
$$\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$$
 mente a 10,2 % en peso en la poliuretano-poliúrea altamente polímera secada, aislada.
15. Las poliuretano-poliúreas disueltas en la mezcla de disolventes antes mencionadas de tolueno/terc.butanol o tolueno/isopropanol aproximadamente al 20 % poseen a 21°C una viscosidad de 1544 cP ($\eta_1 = 0,55$). Las soluciones con grupos finales α, ω -diamino son ilimitadamente almacenables; también después de un almacenamiento durante 6 meses no se puede observar ninguna aminólisis de poliéster bajo
20. fuerte caída de viscosidad ya que los grupos amino en la po-
- 25.
- 30.



401618

- sición final libres sorprendentemente no conducen a la aminólisis del enlace poliéster. Las soluciones obtenidas están totalmente libres de cuerpos de gel. Si por cada 100 partes en peso de las soluciones antes mencionadas se hacen reaccionar 5 partes en peso de biuret polii-
5. socinatos sólidos a la luz, trifuncionales, o bien polii-
10. socinatos que contengan grupos uretano del hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, m-xililendiisocianato ó 2,6-diisocianatocapronato de metilo se obtienen, después de colar películas sobre bases de madera, chapas de metal, bases de tejido, cuero y material sintético tales como cloruro de polivinilo, poliuretanos o bien poliésteres, unos revestimientos de laca de buena adhesión, elásticos, reticulados, duros, con máxima solidez a la luz y buena resistencia a los productos químicos.

- Si las soluciones de los formadores de película polímeros con elevada concentración de grupos úrea se cue-
20. lán sin la adición adicional de reticuladores a películas, recubrimientos etc. éstos demuestran ser debido a su elevada concentración en grupos úrea y la reticulación física que se inicia por el enlace de puentes de hidrógeno implicados por ésta asimismo como
25. valiosos formadores de película sólido a la luz que son totalmente estables al tolueno o bien a los alcoholes y a los hidrocarburos alifáticos.

- Si en la realización de la poliadición descrita en este ejemplo, se procede en sentido inverso, goteando el prolongador de cadena activado en una solu-
30.

401618



- ción correspondiente diluida del prepolímero de NCO en tolueno/terc.butanol en una proporción de NCO/NH₂ de 1,17, es decir, al constituir la macromolécula siempre están presentes grupos finales NCO, se obtiene asimismo en una reacción llana poliúreas que contienen grupos
5. α, ω -NCO de alto peso molecular. La viscosidad de soluciones al 20 % asciende a 21°C a 1850 cP. Después de almacenar durante 4 días a temperatura ambiente se saturan por adición los grupos NCO con ϵ -caprolactama o bien
10. terc.butanol y son ilimitablemente almacenables ($\eta_{sp}/c = 0,59$).

Ejemplo 5

- Este ejemplo muestra que sorprendentemente las poliuretano-poliúreas, con concentraciones extremadamente altas de grupos úrea del ejemplo 4, se pueden obtener como polvos totalmente libres de aglutinantes y fluidos.
15. Estos polvos se disuelven después de un tiempo de almacenamiento arbitrario en dimetilformamida, dimetilacetamida o mezclas de disolventes de tolueno/terc.butanol (1:1),
20. tolueno/isopropanol (1:1).

- Se procede como en el ejemplo 4, pero para la solución del prepolímero de NCO que contiene 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano monómero, que se obtuvo de 200 partes en peso de un poliéster de
25. ácido adípico-etilenglicol del índice OH 56 y 4,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 100 partes en peso de acetona y ésta solución se gotea en 1350 partes en peso de prolongador de
30. cadena de baja viscosidad, activado A) e) del ejemplo 1, en el que adicionalmente se han disuelto 51 partes en

401618



5. peso (0,3 moles) de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano. Durante el goteado de la solución de prepólímero se agita bien y después de efectuada la reacción se agregan 400 partes en peso de agua al preparado de reacción. Después de 5 horas se obtiene un polvo que no se pega, que se separa por filtración y se agita varias veces con agua y se libera de la ξ -caprolactama.

10. Las soluciones al 10 % de éstos polvos secos en tolueno/terc.butanol (1:1) secan sobre bases de madera, metal, material sintético, textiles y cuero a revestimientos elásticos y duros, totalmente sólidos a la luz. Concentración de los grupos úrea: 9,6 % en peso; viscosidad interior de la solución al 0,5 % en dimetilformamida: 0,85.

15. Ejemplo 6

200 partes en peso (0,1 mol) de un propilenglicolpoliéter del índice OH 56, se deshidratan durante 30 minutos a 130°C en vacío, se enfría a 110°C, se mezcla con 0,2 partes en peso de octoato de estaño-II y 44,4 partes en peso (0,2 moles) de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano. Ascende así la temperatura en el plazo de 1 minuto a 123°C. Después de 4 minutos ha terminado la formación de prepólímero. El prepólímero de NCO se diluye con 100 partes en peso de tolueno, la solución se enfría a 25°C y en el plazo de 20 minutos se gotea, bajo buena agitación, a una solución de 22,6 partes en peso del prolongador de cadena activado obtenido según el ejemplo 1 apartado A) 1), disuelto en 630 partes en peso de tolueno y 314 partes en peso de terc.butanol.

25. Se obtiene una solución de transparencia limpia como el

30.

401618



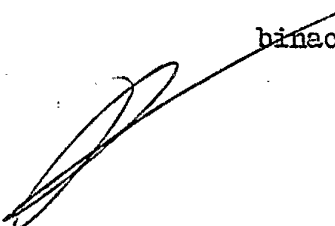
- agua de poliuretano-poliúrea conteniendo unos segmentos de poliéter, que contienen aproximadamente un 20 % en peso de materia sólida. La solución está totalmente libre de cuerpos de gel, es ilimitadamente almacenable y posee una
5. viscosidad de 350 cP a 21°C. Aplicando la solución sobre bases de cristal, chapa, madera o material sintético se obtiene después de evaporar el disolvente unos recubrimientos blandos, totalmente transparentes, de máxima solidez a la luz.
10. Viscosidad interior: 0,65; contenido en -NH-CO-NH- : 4,44 % en peso.
- Ejemplo 7
- Este ejemplo muestra que la obtención de poliuretanos sin reticular, solubles, con los prolongadores de
15. cadena activados de la presente invención, también se puede realizar en ausencia de disolventes en fusión a temperaturas más elevadas, por ejemplo, a 110 a 120°C.
20. 200 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y etilenglicol de índice OH 56 se deshidratan durante 30 minutos en vacío a 120°C y a continuación se hace reaccionar a 120°C con 105 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano en el transcurso de 15 minutos.
- A continuación se introducen en la fusión caliente 40,6 partes en peso del producto de adición de baja
25. viscosidad de 1 mol de ξ -caprolactama y 1 mol de 1,4-butilenglicol. La fusión caliente se vierte a 110°C inmediatamente sobre una base de chapa y se calienta ulteriormente durante 4 horas a 110°C. A continuación se desmenuza la piel de poliuretano obtenida por vía mecánica. 25 partes
30. en peso del granulado se disuelven en 80 partes en peso

401618

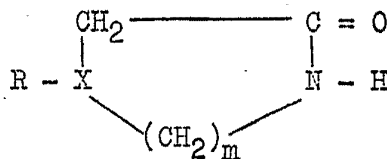


de dimetilformamida a 110°C a una solución clara que sin tendencia a gelificar se mantiene ilimitadamente y es estable al almacenamiento. Viscosidad a 21°C : 250 cP.

N O T A

5. 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
10. se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 10 de Abril de 1.971, bajo el número P 21 17 576.8; accgiéndose 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
15. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE POLIADICION TERMOPLASTICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de productos
20. de poliadición termoplásticos, lineales, solubles en disolventes orgánicos, caracterizado porque comprende hacer reaccionar diisocianatos, compuestos que llevan dos grupos hidroxilo en posición final, con un peso molecular comprendido entre 400 y 8000 y agua y/o dioles
25. con un peso molecular inferior a 400 y/o diaminas con un peso molecular inferior a 400 y/o hidrazinas con un peso molecular inferior a 400 como agentes prolongadores de cadena, los cuales se hacen reaccionar en combinación con una lactama de fórmula general
- 

401618



5. en la que X significa un grupo CH, significando entonces R hidrógeno y m un número entero de 0 a 9 ó X significa un átomo de nitrógeno, significando entonces R un resto alifático, un resto aralifático o un resto piridino, en caso dado sustituido por restos de alquilo inferior y m representa el número 3, empleándose los agentes prolongadores de cadena y la lactama en cantidades correspondientes a una proporción molar de 0,1 : 1 a 10 : 1.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la lactama es Σ -caprolactama.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque en una primera etapa de reacción se prepara del compuesto que muestra 2 grupos hidróxilo con un peso molecular comprendido entre 400 y 8000 y un exceso de diisocianato primeramente un prepolímero difuncional, que lleva grupos NCO en posición final, que a continuación se hace reaccionar con la combinación agente prolongador de cadena/lactama.

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque la obtención de los productos de poliadición se efectúa en presencia de disolventes.

25. 5.- Procedimiento para la obtención de productos de poliadición termoplásticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 JUN. 1972

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT -
I. GÓMEZ ACEBO Y MOJET
P. P. Filmesol L. Gesta Fernández