


404107

Int. Cl. <sup>2</sup> C086	

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

-----

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de In-  
vención que, por veinte años se solicita para España, a favor de  
la entidad KAO SOAP CO., LTD., de nacionalidad jurídica japonesa,  
domiciliada en Tokio (Japón), 7-18, 1-chome, Nihonbashi-Bakurocho,  
Chuo-Ku - - - - -

p o r

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE RESINA LIQUIDA  
ANIONICA"

-----

El presente invento se refiere a un procedimiento para prepa-  
rar composiciones de resina líquida. Más particularmente el inven-  
to se refiere a un procedimiento para preparar soluciones o emulsio-  
nes acuosas homogéneas, estables de resina aniónica.

5 Las emulsiones acuosas de poliuretanos se usan ampliamente  
como agentes revestidores, adhesivos y agentes formadores de junta  
hermética. Sin embargo, los poliuretanos de altos pesos molecula-  
res son generalmente hidrófobos y, por lo tanto, es difícil disper-  
sarles directamente y de modo uniforme en agua para obtener emul-  
10 siones homogéneas, estables. Para la preparación de emulsiones de

404107

21 JUN 1952



poliuretano se ha conocido un método, en que se usa un agente emul-  
gante auxiliar, tal como un surfactante catiónico, aniónico o no  
iónico, un método en que un poliuretano conteniendo un amino-ni-  
trógeno terciario se mezcla con una solución ácida acuosa y un  
5 método, en que el amino grupo terciario es convertido en un amino  
grupo cuaternario.

Sin embargo, en el método anterior, en que se usa un emulgan-  
te, se requiere una cantidad considerablemente grande de emulgante,  
de modo que resulta elevado el coste de los productos. Además, el  
10 emulgante causa algunas veces descomposición de la emulsión al  
tiempo del uso o el mismo tiene mal efecto sobre las propiedades  
de los productos después de haber sido secado. Por lo tanto, el  
uso de tales productos emulsionados queda muy restringido dentro  
de un alcance extremadamente estrecho. De acuerdo con el último  
15 método, en que un amino grupo terciario es incorporado en una ca-  
dena de poliuretano para convertirla en una sal de ácido o para  
efectuar la cuaternización la estabilidad de la emulsión resultan-  
te es pobre si el peso molecular del poliuretano es demasiado al-  
to. Por otra parte, si el peso molecular del poliuretano es redu-  
20 cido para obtener una emulsión estable del mismo, las propiedades  
físicas de las películas preparadas de tales emulsiones resultan  
pobres. Medidas emprendidas para mejorar la estabilidad de la  
emulsión afectan desventajosamente las propiedades físicas de las  
películas de poliuretano resultantes. Por lo tanto, ha sido difi-  
25 cil obtener emulsiones estables de poliuretano de excelentes pro-  
piedades físicas de acuerdo con métodos conocidos.

El objeto de este invento es preparar nuevas composiciones  
líquidas de resina de poliuretano de alta estabilidad y excelentes  
propiedades físicas.

30 Después de investigaciones intensivas se ha encontrado que

404107



5 puede prepararse una estable solución de resina o dispersión acuosa haciendo reaccionar (1) un prepolímero de uretano, conteniendo grupos terminales de isocianato, preparados de un compuesto de polihidroxilo y un exceso de poliisocianato con (2) un exceso de polialquileno-poliamina para obtener poliuretano-urea-poliamina, haciendo reaccionar después aquel producto con un anhídrido cíclico de ácido dicarboxílico y finalmente mezclando el producto resultante con una solución acuosa de una sustancia básica. El presente invento se ha conseguido en base de este hallazgo.

10 De acuerdo con el procedimiento del presente invento una semi-amida es formada por la reacción entre una poliuretano-urea-poliamina y un anhídrido cíclico de ácido dicarboxílico. Por lo tanto, en la molécula de este producto de reacción se forman grupos de carboxilo y se obtiene una composición de resina líquida aniónica neutralizando tales grupos de carboxilo por una solución  
15 acuosa de una sustancia básica. La composición de resina obtenida de acuerdo con este invento, contiene en la molécula de resina muchos grupos de uretano, grupos de urea y grupos de amida, que tienen poder cohesivo y, debido a la presencia de tales grupos, la  
20 composición de este invento puede dar por resultado una tenaz hoja o revestimiento, aún cuando se seque tal como está. Se prefiere que la desecación se conduzca a temperatura elevada. Además, la composición resinosa líquida del presente invento puede estar  
25 enlazada de modo cruzado por la acción de un metal pesado polivalente. El enlace cruzado también puede efectuarse por un compuesto polifuncional teniendo una habilidad de enlace cruzado, tal como un formaldehído o una sustancia productora de formaldehído, o una sustancia teniendo una actividad similar al formaldehído, tal como hexametilol melamina o una resina de carbamida o poliisocianato  
30 enmascarado o poli-epóxido. Además, en el caso de un compuesto te

404107



niendo un doble enlace activo, usado como anhídrido cíclico de ácido dicarboxílico, la resultante composición de resina aniónica puede enlazarse cruzadamente en presencia de un peróxido. Por tales métodos pueden formarse revestimientos de enlace cruzado, productos impregnados y capas adhesivas a partir de la composición de resina de este invento.

Puesto que las propiedades físicas de la composición de este invento pueden mejorarse fácilmente conduciendo la reacción del enlace cruzado como se ha descrito arriba, no es necesario procurar un peso molecular extremadamente alto del polímero en la solución acuosa original de polímero o emulsión para asegurar propiedades físicas mejoradas. De acuerdo con el procedimiento del presente invento, pueden obtenerse fácilmente composiciones de resina de poliuretano líquida de excelentes propiedades físicas.

Las poliuretano ureapoliaminas, que deben usarse para la preparación de la composición de este invento pueden prepararse haciendo reaccionar una polialquilenopoliamina, preferentemente en un disolvente de cetona, por ejemplo, acetona y metil etil cetona, con un prepolímero de uretano, conteniendo grupos terminales de isocianato, que se forma por reacción entre un compuesto de polihidroxilo y un exceso de isocianato polifuncional. Son ejemplos de isocianato polifuncional, isocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, tales como 1,5-naftileno diisocianato, 4,4'-difenilmetano diisocianato, 4,4'-difenil-dimetilmetano diisocianato, di- y tetra-alquildifenilmetano diisocianatos, 4,4'-dibencil isocianato, 1,4-fenileno diisocianato, toluileno diisocianato, isocianatos clorados, isocianatos bromados, isocianatos conteniendo fósforo, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato, dicitclohexil-metano diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato y xilileno diisocianato.

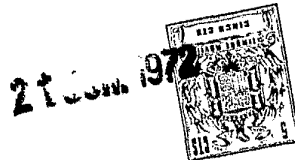
404107



Los compuestos de polihidroxilo que deben usarse para preparar un prepolímero de uretano, que debe ser empleado en el procedimiento de este invento, son aquellos que tienen pesos moleculares en el alcance de 200 a 10.000. Pueden emplearse algunos de los compuestos conocidos de polihidroxilo, usualmente empleado para la preparación de poliuretanos, por ejemplo, poliéteres, poliésteres, poliéster amidas, poliacetales, politioéteres y polibutadieno glicoles. Como poliésteres pueden citarse a título de ejemplo, homopolímeros, copolímeros, y copolímeros de racimo de tetrahydrofurano, óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. Además, pueden emplearse homopoliéteres y poliéteres mixtos, preparados por condensación, por ejemplo, de hexanodiol, metilhexanodiol, heptanodiol y octanodiol. También pueden usarse glicoles propoxilados y etoxilados. Como politioéteres, son especialmente preferidos el tioglicol en sí o productos de condensación de tioglicol con otros glicoles. Como poliacetales pueden citarse a título de ejemplo los poliacetales insolubles en agua, derivados, por ejemplo, de hexanodiol y formaldehído, o de 4,4'-dioxietoxidifenildimetilmetano y formaldehído. Si fuera necesario, estos polioles pueden ser usados en combinación con glicoles usados generalmente, tales como etileno glicol, di- y tri-etileno glicoles, butanodiol, propanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y N-alkil dietanolaminas conteniendo  $C_1 - C_{22}$  grupos de alquilo.

Como polialquileno poliamina, usada en el procedimiento de este invento, pueden emplearse varias polialquileno-poliaminas incluyendo polietileno-poliamina, polipropileno-poliaminas y polibutileno-poliamina. Más específicamente las polialquilenopoliaminas, que deben usarse en el procedimiento de este invento, son poliaminas, en que los átomos de nitrógeno están enlazados por segmentos expresados por la fórmula  $-C_n H_{2n}-$  en que  $n$  es un número entero

404107



mayor que 1 y el número de tales segmentos en la molécula es desde 2 hasta 8 aproximadamente. Los átomos de nitrógeno están enlazados a los átomos de carbono adyacentes en el segmento  $-C_nH_{2n}-$ , pero 2 o más átomos de nitrógeno no están enlazados a un átomo de carbono concurrentemente. Son ejemplos específicos de tales poliaminas, dietileno triamina, trietileno tetramina, tetraetileno pentamina y dipropileno triamina. Además de estas poliaminas pueden usarse mezclas o productos crudos de estas poliaminas. Además, pueden usarse poliaminas hidroxialquil-sustituidas junto con los materiales de poliamina precedentes. En algunos casos, con el fin de modificar la densidad del grupo carboxilo en la resultante composición de resina aniónica de este invento o para mejorar el tacto de los productos resultantes, es deseable incrementar la distancia entre los grupos amino activos conteniendo hidrógeno y las moléculas de poliuretano ureapoliamina. Esto puede obtenerse sustituyendo una parte de las polialquilenopoliaminas por una diamina, tal como etilenodiamina, propilenodiamina y hexametilenodiamina o diamina, sustituidas con un grupo alquilo (por ejemplo, un grupo alquilo saturado recto, teniendo de 1 a 22 átomos de carbono) o por un producto de adición de estas diaminas con un óxido de alquilen, acrilonitrilo o un éster de ácido acrílico. A este objeto, hasta alrededor de 80% de la polialquilenopoliamina puede sustituirse por un equivalente molar de tal diamina. Generalmente, puede alcanzarse el efecto deseado por sustitución de alrededor de 50% o menos, por equivalente molecular, de la polialquilenopoliamina, por la diamina.

La preparación de un prepolímero de uretano, teniendo grupos terminales de isocianato para usarse en este invento, se conduce en la presencia o ausencia de un disolvente, tal como benceno. En el caso de que un diisocianato aromático se haga reaccionar

404107 21



con el compuesto de polihidroxilo, la temperatura de reacción se selecciona entre 60-100° C y en caso de usarse un diisocianato alifático, se adopta la temperatura de reacción de 100-130° C.

5 En la preparación de dicho prepolímero se prefiere que la cantidad del diisocianato sea en una cantidad tal que permita que todos los grupos funcionales, contenidos en el compuesto de polihidroxilo, capaces de reaccionar con grupos de isocianato, reaccionen con los grupos isocianato. Por lo tanto, un exceso del diisocianato deberá usarse y la proporción preferente del número total  
10 de moles de grupos NCO, respecto al número total de los átomos activos de hidrógeno, está dentro del alcance de 1,4 : 1 hasta 2,4:1

Se prefiere que la reacción entre el prepolímero de uretano conteniendo grupos terminales de isocianato y la poliamina de polialquileno se conduzca a presión atmosférica en un disolvente  
15 de cetona a una temperatura desde -20° C hasta +60° C. Los disolventes de cetona que pueden usarse en esta reacción, incluyen acetona, metil etil cetona, dietil cetona, metil isobutil cetona y metil isopropil cetona. Preferentemente se usan acetona y metil etil cetona. Es posible emplear un disolvente mixto preparado mezclando un disolvente de cetona con una cantidad relativamente pequeña de benceno, tetrahidrofurano, dioxano, un éster de acetato, dimetilformamida o disolventes conteniendo cloro. La duración de  
20 la reacción varía dependiendo de la temperatura de reacción y de la reactividad del compuesto de poliisocianato usado. La reacción puede realizarse durante un periodo más breve o más prolongado dependiendo de las condiciones de reacción, y la reacción es continuada hasta que la absorción del radical NCO a  $2.280 \text{ cm}^{-1}$  no pueda reconocerse en el espectro infrarrojo, medido sobre las muestras de la mezcla de reacción tomadas durante la reacción. La duración de la reacción es generalmente de 1/2 - 2 horas.  
25  
30

404107



En la reacción de los grupos isocianato, presentes en ambos extremos de la molécula de prepolímero de uretano, con polialquilenopoli-  
5      poliamina, la reacción con la amina secundaria tiene lugar primera-  
mente. Por lo tanto, el número total de moles de los grupos amino  
10     primarios y secundarios en la polialquilenopoli-  
          amina deberá ser ma  
          yor que todo el número de moles de los grupos isocianato en el com-  
          puesto de diisocianato. Según va acercándose el número total de mo-  
          les de los grupos amino al número total de moles de los grupos iso-  
          cianato, pueden formarse poliuretano-ureapoli-  
15     aminas de más alto peso  
          molecular, pero el producto resultante está gelizado o tiene una  
          gran tendencia de gelación. Cuando el número total de moles de los  
          amino grupos se incrementa extremadamente, se forma una poliuretano-  
          ureapoli-  
20     amina de un peso molecular bajo y tal producto falla en dar  
          una resina de excelentes propiedades físicas, cuando se hace reaccio-  
          nar por un anhídrido cíclico de ácido dicarboxílico. La proporción  
          molar del prepolímero de uretano conteniendo grupos terminales de  
          isocianato respecto a la polialquilenopoli-  
          amina se varía dependien-  
25     do de la clase de polialquilenopoli-  
          amina que deba usarse y la pro-  
          porción molar se selecciona basada en las propiedades físicas y en  
          la estabilidad del producto, que deba obtenerse por la reacción de  
          la resultante poliuretano-ureapoli-  
          amina con un anhídrido cíclico de  
          ácido dicarboxílico. En general, se prefiere usar una polialquilenopoli-  
          30     amina en una cantidad suficiente en comparación con el prepolí-  
          mero de uretano. La proporción del número de moles (A) de los gru-  
          pos isocianato en el prepolímero de uretano conteniendo grupos ter-  
          minales de isocianato respecto al número de moles (B) de grupo amino  
          conteniendo átomos de hidrógeno activo está preferentemente en el  
          alcance de  $1 < \frac{B}{A} \leq 5$ , más preferentemente,  $1 < \frac{B}{A} \leq 3$ . El peso molecu-  
          lar de la poliuretano-ureapoli-  
          amina está preferentemente en el al-  
          cance de 6.000 a 30.000.

404107



21 JUN 1972

Con el fin de convertir la así preparada poliuretanoureapoli  
mina en una solución de resina aniónica, se hace reaccionar con un  
anhídrido cíclico de ácido dicarboxílico. En el caso de que esta  
reacción se realice en ausencia de un disolvente orgánico, el pro-  
5 ducto resultante es altamente viscoso. Por lo tanto, se prefiere  
que la viscosidad del producto se rebaje al efectuar la reacción  
en presencia de un disolvente orgánico, tal como acetona, metil  
etilcetona y tetrahidrofurano. Aunque la reacción puede proseguir  
a una temperatura ambiente, se prefiere efectuar la reacción con  
10 calentamiento. En general, se adoptan temperaturas que van de 50° C  
a 70° C. El tiempo de reacción se varía dependiendo de la tempera-  
tura de reacción, pero la reacción se conduce generalmente durante  
alrededor de 1/2 hasta 2 horas.

En la reacción entre la poliuretanoureapoliamina y el anhídri-  
15 do cíclico de ácido dicarboxílico, se forma una semi-amida por la  
reacción de los grupos amino primario y secundario de la poliamina  
con el anhídrido cíclico de ácido dicarboxílico. Por lo tanto, se  
hace que ocurra la formación de los grupos carboxilo por la reac-  
ción arriba indicada.

20 Como anhídrido cíclico dicarboxílico puede emplearse anhídrido  
maléico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídridos di-,  
tetra- y hexa-hidroftálico, anhídrido trimelítico y anhídrido itacó-  
nico.

En general, pueden obtenerse resultados satisfactorios cuando  
25 se usa el anhídrido cíclico de ácido dicarboxílico en una cantidad  
de alrededor de 0,5 hasta 2,0 moles, preferentemente 0,8 a 1,5 mo-  
les, por mol de grupos amino primario y secundario en la poliureta-  
noureapoliamina.

El producto preparado por la arriba citada reacción entre la  
30 poliuretanoureapoliamina y el anhídrido cíclico de ácido dicarboxí-

404107

21



lico se convierte en una solución de resina estable, cuando dicho producto de reacción es neutralizado por una sustancia básica disuelta en una pequeña cantidad de agua. La preparación de una emulsión acuosa se realiza añadiendo una gran cantidad de agua al producto neutralizado y separando el disolvente orgánico de  
5 ello, por ejemplo, extrayendo por arriba a una presión reducida a temperaturas de 30-80° C. Por tales procedimientos se obtiene una emulsión acuosa de una baja viscosidad, teniendo un contenido sólido variable generalmente entre 10 y 50%.

10 Como base, que debe usarse para la neutralización, pueden mencionarse hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales de álcali, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxi  
do de litio, carbonato sódico, bicarbonato sódico y carbonato po  
tásico; amoniaco; y aminas inferiores, expresadas por la fórmula  
15 general,  $NH_2R$ ,  $NHR_2$  y  $NR_3$ , en que R es un miembro seleccionado de grupos alquilo de 1-4 átomos de carbono e hidroxietilo y grupos hidroxipropilo.

Las composiciones líquidas de resina aniónica de acuerdo con el procedimiento de este invento, puede usarse como agentes reves  
20 tidores para telas, papeles, cueros, maderas y metales. También puede usarse como agentes impregnadores para fibras, papeles y telas para hacerlas antiestáticas, resistentes a las manchas y a prueba de arrugas. También pueden usarse como aglutinantes para telas no tejidas y pieles, espesadores, agentes conferidores de  
25 elasticidad en la industria de la construcción y agentes para evi  
tar la pulverización durante el transporte. Además, la composición de este invento puede ser empleada como aglutinante para pin  
tura, resinas para hormigones plásticos y aglutinantes para arenas de fundición. Además la composición de este invento puede  
30 usarse para la preparación de películas, hojas e hilos o como au

404107



xiliares o ayudantes en la estampación de telas e industrias pa-  
peleras. Además, la composición puede ser empleada como aditivo  
para dispersiones de resina sintética como en general agentes pa-  
ra aprestar, agentes para el acabado del cuero o agentes reblan-  
5 decedores y agentes impermeabilizantes para fibras.

Además, la composición según este invento puede mezclarse  
con un polímero aniónico o dispersión de copolímero preparados  
de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, etileno, estiro<sup>l</sup>,  
butadieno, vinil acetato, un éster de ácido acrílico o acriloni  
10 trilo.

Pueden combinarse con la combinación según el presente inven-  
to, rellenos, plastificantes, pigmentos, dispersiones de arci-  
lla, de carbono, de aluminio, de asbesto y dispersiones de alqui-  
trán.

15 El presente invento se ilustrará a título de ejemplos en lo  
que sigue, pero este invento no está limitado por estos ejemplos.  
Partes y tantos por ciento son de peso, a no ser que se indique  
de otro modo.

Ejemplo 1

20 34,8 partes (0,20 moles) de una mezcla de 80 : 20 de 2,4-to-  
lileno diisocianato y 2,6-tolileno diisocianato y 90 partes de  
benceno se añaden a 202 partes (0,10 moles) de politetrametileno  
éter glicol (valor de hidroxilo = 55,3) que se ha deshidratado du-  
rante 30 minutos a 120° C a 10 mm. de Hg. La mezcla se calienta  
25 a 80° C con agitación. Entonces la mezcla es enfriada naturalmen-  
te a temperatura ambiente para obtener un prepolímero de uretano,  
teniendo grupos terminales de isocianato. Se usa benceno para re-  
ducir la viscosidad de la mezcla de reacción y para facilitar por  
ello el tratamiento, pero su uso no siempre es necesario. Como re-  
30 sultado del análisis del prepolímero resultante, se ha encontrado

404107

21 JUN. 1972



que la proporción de los restantes grupos de isocianato es de 2,50%.

Separadamente, un frasco de 4 bocas se carga con 250 partes de metiletilcetona y 3,83 partes (0,037 moles) de dietilenotriamina, y la mezcla se mantiene a una temperatura por debajo de 10°C por refrigeración exterior con hielo. Con agitación se añaden gradualmente a gotas, 100 partes (0,030 moles) de la solución de prepolímero arriba citada, a la mezcla en el frasco, en un período de 2 horas para obtener una solución de poliuretano ureapoliamina. Una solución de 5,10 partes (0,052 moles) de anhídrido maléico, disuelto en 50 partes de metiletilcetona se añade con agitación violenta a la solución de poliuretano ureapoliamina a una temperatura, que no exceda de 10°C, durante un tiempo lo más breve posible. Inmediatamente se hace que avance la reacción y la viscosidad de la mezcla de reacción se incrementa rápidamente. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva gradualmente a 60°C a través de un período de 1 hora para completar la reacción. El producto resultante es una solución transparente viscosa ligeramente amarillenta. Entonces se detiene el calentamiento y se añaden al producto de reacción, alrededor de 10 partes de una solución alcalina conteniendo alrededor de 2,1 partes de hidróxido sódico disuelto, para ajustar el pH a 6,5-7,5. Así, se obtiene una solución de resina. En caso de desear una emulsión acuosa, se añaden 200 partes de agua a la arriba citada solución de resina con pH ajustado y se elimina el disolvente extrayendo mediante destilación, con un baño mantenido a la temperatura de 60°C, a presión reducida, seguido de la concentración, que se ajusta por adición de agua. De este modo se obtiene una emulsión acuosa estable teniendo un contenido de resina de 25% y una baja viscosidad.

La arriba citada composición de resina se esparce sobre una

404107



21 JUN. 1972

5 cubeta revestida con Teflón y se deja reposar durante 24 horas a temperatura ambiente y se seca al aire para obtener una película transparente. Cuando esta película transparente se calienta con calor, se mejoran las propiedades físicas de la película y la película es insoluble en agua caliente mantenida a 80°C.

Las propiedades físicas de las películas secadas al aire y tratadas al calor son como sigue:

	Resistencia tensil (Kg/cm <sup>2</sup> )	Módulos (Kg/cm <sup>2</sup> )		Alargamiento (%)
		100%	300%	
10 Película secada al aire	71	16,5	20,0	860
Película tratada al calor (120°C, 20 minutos)	204	19,5	26,2	727

Ejemplo 2

15 La reacción se efectúa empleando los mismos procedimientos y condiciones que en el ejemplo 1, excepto que se usan alrededor de 7 partes de amoniaco acuoso al 10% en lugar de la solución de hidróxido sódico para ajustar el pH a 6,5 hasta 7,5 después de lo cual se añaden 250 partes de agua. Se obtiene una emulsión acuosa estable teniendo un contenido de resina de 25% y una baja viscosidad.

20 La emulsión resultante se esparce sobre una cubeta revestida con Teflón y se deja reposar a temperatura ambiente para efectuar la desecación al aire. Se obtiene una película transparente. Las propiedades físicas de la película así preparada y de un producto obtenido tratándole al calor a 120°C durante 20 minutos son como sigue:

	Fuerza tensil (Kg/cm <sup>2</sup> )	Módulos (Kg/cm <sup>2</sup> )		Alargamiento (%)
		100%	300%	
25 Película secada al aire	77	17,1	19,8	840
30 Película tratada al calor	220	19,6	28,5	710

404107



Ejemplo 3

40 partes de benceno se añaden a 102 partes (0,10 moles) de politetrametileno éter glicol (valor de hidroxilo = 110) que se ha deshidratado durante 30 minutos a 120° C bajo 10 mm. de Hg, después de lo cual se añaden 34,8 partes (0,20 moles) de una mezcla de 80 : 20 de 2,4- y 2,6 tolileno diisocianatos. Después, la mezcla se agita a 80° C durante 1 hora. La mezcla de reacción es enfriada a temperatura ambiente naturalmente para obtener una solución de un prepolímero de uretano teniendo grupos terminales de isocianato. Como resultado del análisis se encuentra que la proporción de los grupos isocianato restante es de 4,73%.

Separadamente se carga un frasco con 250 partes de metiletilcetona y 7,3 partes (0,07 moles) de dietilenotriamina y la mezcla se mantiene por debajo de 10° C por enfriamiento externo con hielo. Con agitación se añaden gradualmente a gotas 100 partes (0,056 moles) de la solución de prepolímero arriba citado, a la mezcla en el frasco durante un periodo de 2 horas. Así se obtiene una solución de poliuretano ureapoliamina. Una solución de 11,0 partes (0,11 moles) de anhídrido succínico disuelto en 50 partes de metiletilcetona, se añade a la arriba citada solución de poliuretano ureapoliamina con violenta agitación a una temperatura por debajo de 10° C durante un tiempo lo más breve posible. Inmediatamente la reacción es obligada a avanzar y se incrementa repentinamente la viscosidad de la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción es elevada gradualmente a 60° C durante un periodo de 1 hora para completar la reacción. Se obtiene una solución viscosa transparente. Se interrumpe el calentamiento y se añaden a la solución alrededor de 300 partes de agua conteniendo cerca de 14 partes de amoníaco acuoso al 28%, para ajustar el pH a 6,5-7,5. El disolvente es eliminado destilando a una temperatura de baño

404107

21 JUN 1972



mantenida a 60° C a una presión reducida y la concentración se ajusta por adición de agua. Se obtiene una solución acuosa transparente estable teniendo un contenido de resina de 25% y de baja viscosidad.

5 Una película se prepara de esta solución de resina de la misma manera que en el ejemplo 1. La película resultante es tratada al calor a 120° C durante 20 minutos. Las propiedades físicas de la película tratada al calor son como sigue:

	Fuerza tensil <sub>2</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	300% Módulos (Kg/cm <sup>2</sup> )	Alarga- miento (%)
10 Película tratada al calor	112	13,2	980

Ejemplo 4

15 Una solución acuosa estable teniendo un contenido de resina de 25% y de una baja viscosidad se prepara conduciendo la reacción empleando los mismos procedimientos y condiciones que en el ejemplo 3, excepto que se usan 16,3 partes (0,11 moles) de anhídrido ftálico en lugar de anhídrido succínico en el ejemplo 3.

20 Se prepara una película de la emulsión acuosa, de la misma manera que en el ejemplo 1, y se trata al calor a 120° C durante 20 minutos. Las propiedades físicas de la película tratada al calor son como sigue:

	Fuerza tensil <sub>2</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	300% Módulos (Kg/cm <sup>2</sup> )	Alarga- miento (%)
25 Película tratada al calor	106	12,5	1050

Ejemplo 5

30 52,2 partes de una mezcla de 80 : 20 de 2,4- y 2,6-tolileno diisocianatos se añaden a 202 partes (0,1 mol) de politetrametileno éter glicol (valor de hidroxilo = 55,3) y 98 partes (0,05 moles) de polietilenoglicol (valor de hidroxilo = 57,2) que se han deshi

404107



5 dratado a 120° C, a 10 mm de Hg durante 30 minutos y se hacen reac-  
cionar a 80° C durante 1 hora con agitación. La temperatura se re-  
baja a la temperatura ambiente para obtener un prepolímero de ure-  
tano, teniendo grupos de isocianato terminales. Como resultado del  
análisis se encontró que la proporción de los grupos de isociana-  
to restantes era de 3,55%.

10 Separadamente un frasco de 4 bocas se cargó con 400 partes de  
metiletilcetona y 5,5 partes (0,053 moles) de dietilenotriamina y  
el contenido del frasco se mantuvo a una temperatura por debajo  
de 10° C por refrigeración externa con hielo. Bajo agitación se  
añadió a gotas gradualmente una solución, formada por mezcla de 100  
partes (0,042 moles) del prepolímero arriba mencionada con 50 par-  
tes de metiletilcetona, a la mezcla en el frasco, durante un perio-  
do de 2 horas. Así se obtuvo una solución de poliuretano ureapoli-  
15 mina.

Una solución de 7,4 partes (0,075 moles) de anhídrido maléico  
en 50 partes de metiletilcetona se añadió a la arriba mencionada  
solución de poliuretano ureapoliamina con agitación violenta a una  
temperatura no superior a 10° C durante un tiempo lo más breve po-  
20 sible. Inmediatamente se permite avanzar la reacción y la viscosi-  
dad de la mezcla de reacción se incrementa repentinamente. La tem-  
peratura de la mezcla de reacción se eleva gradualmente a 60° C  
durante un periodo de 1 hora para completar la reacción. Se obtie-  
ne una solución viscosa transparente, ligeramente amarillenta. Al-  
25 rededor de 600 partes de agua, conteniendo 3 partes de hidróxido  
sódico disuelto, se añadieron a la solución viscosa arriba citada  
para ajustar el pH a 6,5-7,5. El disolvente se elimina destilando  
a una temperatura de baño mantenida a 60° C, a una presión reduci-  
da y la concentración se ajusta por adición de agua para obtener  
30 una solución acuosa transparente estable, teniendo un contenido

404107



de resina de 15% y de baja viscosidad.

Se preparó una película de la arriba citada solución acuosa transparente de la misma manera que en el ejemplo 1. La película se trató al calor a 120°C durante 20 minutos. Las propiedades físicas de la película tratada al calor fueron las siguientes:

	Fuerza ten sil (Kg/cm <sup>2</sup> )	300% Módulos (Kg/cm <sup>2</sup> )	Alarga- miento (%)
Película tratada al calor	166	21,8	710

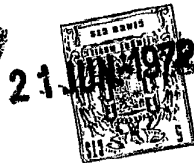
La resistividad de la superficie de la película tratada al calor (medida a 25°C y la humedad relativa de 40%) es  $5,4 \times 10^9 \Omega$ .

Ejemplo 6

17,4 partes (0,10 moles) de una mezcla de 80: 20 de 2,4- y 2,6-tolileno diisocianatos se añade a 108 partes (0,05 moles) de polipropilenoglicol (valor de hidroxilo = 54,5) que se había deshidratado a 120°C, bajo 10 mm de Hg durante 20 minutos y se hicieron reaccionar a 100°C durante 3 horas con agitación, para obtener un prepolímero de uretano teniendo grupos terminales de isocianato. Como resultado del análisis se encontró que la proporción de los grupos restantes de isocianato era de 3,46%.

Separadamente, un frasco de 4 bocas se cargó con 300 partes de acetona y 5,3 partes (0,051 moles) de dietilenotriamina y la mezcla se mantuvo a una temperatura por debajo de 10°C por refrigeración externa con hielo. Bajo agitación, se añadieron gradualmente a gotas a la mezcla en el frasco durante un periodo de 2 horas, 100 partes (0,041 moles) del arriba citado prepolímero de uretano. Así se obtiene una solución de poliuretano-ureapoliamina. Una solución de 7,0 partes (0,071 moles) de anhídrido maléico disuelto en 50 partes de acetona se añadió a la arriba citada solución de poliuretano-ureapoliamina a una temperatura, que no excedía de 10°C, con violenta agitación, durante un tiempo lo más breve

404107



5 posible. Inmediatamente la reacción se dejó avanzar y la viscosidad de la mezcla de reacción se incrementó repentinamente. La temperatura de la mezcla fue elevada a 60° C para completar la reacción. Se obtuvo una solución viscosa transparente ligeramente amarillenta.

10 Alrededor de 300 partes de agua conteniendo 9 partes de amoníaco acuoso al 28% se añadieron a la solución viscosa de resina, así obtenida, para ajustar el pH a 6,5-7,5. El disolvente se eliminó por destilación a una temperatura de baño mantenida a 60° C a una presión reducida, y la concentración fue ajustada por adición de agua, para obtener una solución acuosa transparente estable, teniendo un contenido de resina de 25% y de baja viscosidad.

15 Se preparó una película de la arriba citada solución de resina, de la misma manera que en el ejemplo 1 y la película fue tratada al calor a 120° C durante 20 minutos. Las propiedades físicas de la película tratada al calor fueron medidas para obtener los siguientes resultados:

	Fuerza tensil (Kg/cm <sup>2</sup> )	300% Módulos (Kg/cm <sup>2</sup> )	Alargamiento (%)
20 Película tratada al calor	124	15,6	890

Ejemplo 7

25 50 partes de benceno, 4,5 partes (0,05 moles) de 1,4-butano diol y 34,8 partes (0,20 moles) de una mezcla de 80 : 20 de 2,4- y 2,6-tolileno diisocianato se añadieron a 101 partes (0,05 moles) de politetrametileno éter glicol (valor de hidroxilo = 55,3) que fue deshidratado a 120° C bajo 10 mm Hg durante 30 minutos y se hicieron reaccionar a 80° C durante 1 hora con agitación, para obtener un prepolímero de uretano, teniendo grupos terminales de isocianato. Como resultado del análisis, se encontró que la proporción de los grupos restantes de isocianato era de 4,43%.

30

404107

213



Separadamente, un frasco de 4 bocas se cargó con 300 partes de metiletilcetona y 6,8 partes (0,066 moles) de dietileno triamina, y la mezcla se mantuvo por debajo de 10<sup>o</sup> C por refrigeración externa con hielo. Con agitación se añadieron gradualmente a la  
5 mezcla en el frasco durante un periodo de 2 horas, 100 partes (0,053 moles) de la arriba citada solución de prepolímero, para obtener una solución de poliuretano ureapoliamina. Una solución de 9,0 partes (0,092 moles) de anhídrido maléico disuelto en 50 partes de metiletilcetona se añadió a la arriba citada solución de  
10 poliuretano ureapoliamina con violenta agitación a una temperatura por debajo de 10<sup>o</sup> C durante un tiempo lo más breve posible.

Inmediatamente la reacción se dejó avanzar y la viscosidad de la mezcla de reacción se incrementó repentinamente. La temperatura de la mezcla de reacción fue elevada gradualmente a 60<sup>o</sup> C durante un periodo de 1 hora para completar la reacción. Así se  
15 obtuvo una solución viscosa transparente, ligeramente amarillenta. El calentamiento se interrumpió y se añadieron alrededor de 250 partes de agua conteniendo alrededor de 3,7 partes de hidróxido sódico disuelto, a la solución viscosa para ajustar el pH a 6,5-  
20 7,5. El disolvente se eliminó de la solución por destilación a una temperatura de baño mantenida a 60<sup>o</sup> C a una presión reducida y la concentración se ajustó por adición de agua para obtener una emulsión acuosa estable, teniendo un contenido de resina de 25% y  
25 de baja viscosidad.

Se preparó una película de la emulsión así obtenida, de la misma manera que en el ejemplo 1, y la película se trató al calor a 120<sup>o</sup> C durante 20 minutos. Las propiedades físicas de la película tratada al calor fueron medidas para obtener los resultados siguientes:  
30

404107



	<u>Fuerza tensil (Kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>300% Módulos (Kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Alarga- miento (%)</u>
Película tratada al calor	265	87	540

5

N O T A

EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

10 1ª.- Procedimiento para preparar composiciones de resina líquida aniónica, caracterizado por comprender las operaciones (1) de hacer reaccionar en la fase líquida (A) prepolímero de uretano conteniendo grupos libres de isocianato, con (B) un exceso de polialquilenopoliamina para formar poliuretanoareapoliamina, (2) hacer reaccionar en la fase líquida el producto de la etapa (1) con un ácido dicarboxílico cíclico, y (3) mezclar el producto de la etapa (2) con una solución acuosa de base para neutralizar dicho producto.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el reactivo (B) incluye hasta 80%, por equivalente molecular, de alquilenodiaminas o aductos de alquilenóxido, aductos de acrilonitrilo o aductos de éster acrílico de las mismas.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la etapa (1) se conduce en un disolvente de cetona a una temperatura en el alcance desde -20º C hasta +60º C.

25 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el número de moles total de grupos amino primarios y secundarios en la polialquilenopoliamina es mayor que el número de moles completo de grupos de isocianato en el prepolímero de uretano.

30 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la etapa 2 se conduce a una temperatura en el alcance de 5º C a 7º C.



404107



5 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la etapa 2 dicho anhídrido dicarboxílico cíclico es seleccionado del grupo consistente en anhídrido maléico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídridos di-, tetra y hexa-hidroftálico, anhídrido trimelítico y anhídrido itacónico.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la etapa 2 se usa desde aproximadamente 0,5 hasta alrededor de 2,0 moles del anhídrido dicarboxílico cíclico por mol de grupos amino primarios y secundarios en la poliuretanoareapoliamina.

10 8ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE RESINA LIQUIDA

15 ANIONICA "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de veintiuna hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUN. 1972.

P.A.,  
PEDRO FELIX GANA  
P.F.

