

414333

PATENTE DE INVENCION

=====

Lo. A-14-295-Sp

Int. Cl.: C 08G // C 09N, B, M

Memoria Descriptiva F.C. 19-5-75

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES ESTABLES DE POLIURETANUREAS"

=====

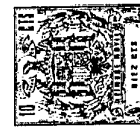
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de soluciones estables de poliuretánureas por prolongación de cadenas de prepolímeros de compuestos dihidroxi y 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano en exceso con compuestos de hidracida bifuncio-



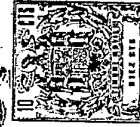
- nales. Las poliuretaneas disueltas en una mezcla de agua, hidrocarburos aromáticos y alcoholes alifáticos se pueden emplear para la formación de revestimientos especialmente estables a la luz.
5. La obtención de las soluciones de poliuretaneas con compuestos de dihidracida como agente prolongador de cadena se conoce por una serie de patentes y de publicaciones, por ejemplo de DBP 1.123.467, 1.154.937, 1.157.386; OS 1.495.830, 1.770.591, 1.902.931, 1.918.504, 1.952.394. Todos estos procedimientos emplean disolventes altamente polares con grupos amida, sulfóxido
10. ó sulfona, por ejemplo, dimetilformamida, sulfóxido dimetílico o tetrametilensulfona.
- Tales disolventes poseen, sin embargo, puntos de ebullición altos, en parte no son fisiológicamente compatibles y exigen, debido a su precio, costosas instalaciones de recuperación. Además, para su eliminación se precisan temperaturas relativamente altas. También se ha recomendado varias veces emplear tales soluciones de poliuretaneas para la obtención de
15. láminas, revestimientos y recubrimientos de textiles, pero para ello muestran, entre otras, las desventajas mencionadas más arriba. Para los recubrimientos de textiles no son adecuados los disolventes altamente polares con altos puntos de ebullición ante todo debido a que durante la evaporación de larga duración de los disolventes, la masa de recubrimiento penetra fácilmente en el textil conduciendo así a una rigidez indeseable
20. del "apresto o tacto" textil. Al emplearle como acabado o similar, los disolventes altamente polares, de fuerte efecto disolvente, molestan asimismo, ya que atacan fuertemente las capas previamente aplicadas, las encojen o hasta las sueltan.
- 25.
30. Los disolventes menos polares, tales como dioxano, te-



- trahidrofurano, metiletiletona y tolueno, solamente se deben emplear en los procedimientos hasta ahora conocidos en partes proporcionales hasta aproximadamente un 30% ya que, debido a sus malas propiedades de disolución, no pueden mantener disueltas a las poliuretaneas. De ninguno de los polímeros mencionados en los ejemplos de las patentes arriba indicadas se pueden obtener, al emplear sólo los disolventes menos polares, unas soluciones estables. Tampoco los compuestos de dihidracida se disuelven en los disolventes menos polares tales como alcoholes, éteres o hasta hidrocarburos, o sólo en unas cantidades tan reducidas que no se puede lograr la concentración de soluciones aproximadamente al 1 - 10% en peso necesarias para la reacción de prolongación de cadenas. Una serie de otros líquidos menos polares, preferentes para la técnica de aplicación, tales como metiletiletona, ciclohexanona u otros derivados de cetona, no se pueden emplear como disolventes debido al peligro de formación de hidrazona con las hidracidas; un cierto peligro existe también aun al emplear ésteres, especialmente cuando las soluciones para lograr concentraciones suficientes de los agentes prolongadores de cadena de hidracida, se han de calentar.

También se conoce la obtención de los poliuretanos a partir de prepolímeros que están constituidos a base de determinados diisocianatos alifáticos o bien cicloalifáticos, mediante prolongación de cadenas de glicoles o diaminas, y que se pueden disolver también en disolventes menos polares, por ejemplo, en mezclas de tolueno, alcohol y elaborar ventajosamente a partir de estas soluciones.

Las poliuretaneas conocidas de esta clase pierden, al ser expuestas a la luz, con relativa rapidez su resistencia mecánica. Los revestimientos fabricados a partir de ellas mues-



tran, además, una resistencia a la abrasión relativamente reducida, así como una estabilidad al esponjamiento reducida.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener soluciones estables de poliuretaneas en disolventes relativamente

5. fácilmente volátiles, poco polares, que son adecuados para la formación de revestimientos especialmente estables a la luz, resistentes a la abrasión y estables al esponjamiento, sobre sustratos textiles o de cuero (sintético), si

10. 1.) como único o principal componente diisocianato en la formación del prepolímero se emplea el 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano,

15. 2.) para la reacción de prolongación de cadenas se seleccionan determinados disolventes, esto es, mezclas de hidrocarburos aromáticos y/o hidrocarburos clorados alifáticos con alcoholes alifáticos y/o cicloalifáticos y pequeñas cantidades de agua, empleándose

3.) como agente prolongador de cadenas compuestos de dihidracida disueltos en 0,5 a 5 veces su cantidad en peso de agua.

20. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de soluciones estables de poliuretaneas de prepolímeros con grupos isocianato en posición final, en caso dado, diisocianatos de bajo peso molecular y

25. compuestos de dihidracida como agentes prolongadores de cadenas en disolventes poco polares, fácilmente volátiles, caracterizado porque prepolímeros con grupos NCO en posición final de

a) compuestos polihidroxílicos con un peso molecular de 500 - 5000,

30. b) en caso dado dioles con pesos moleculares entre 62 y 500,

414333



- c) y diisocianatos alifáticos o bien cicloalifáticos con una proporción de como mínimo 75 mol-% de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano en caso dado en mezcla con diisocianatos monómeros alifáticos y cicloalifáticos,
5. poseyendo esta mezcla un contenido en NCO entre un 2,0 y 7,0% en peso, con compuestos de hidracida, que se han disuelto en 0,5 a 5 veces su cantidad en peso de agua, se hacen reaccionar en una mezcla de disolventes que se compone de
- a) hidrocarburos aromáticos, en caso dado clorados y/o
10. hidrocarburos clorados alifáticos,
- b) alcoholes alifáticos y/o cicloalifáticos y
- c) agua,
- siendo la proporción antitativa de a:b entre 1:10 y 10:1 y ascendiendo la proporción total del agua en el disolvente entre
15. 0,5 y 15% en peso.
- Objeto de la invención es, además, el empleo de tales soluciones de poliuretaneas para la obtención de revestimientos sólidos a la luz sobre sustratos textiles o bien de cuero o de cuero sintético.
20. No era de prever que, según el procedimiento de la presente invención, en efecto fuese posible la sintetización de poliuretanos de alto peso molecular, ya que los grupos NCO del prepolímero reaccionan con relativa lentitud con las dihidracidas y, por lo tanto, hubiese sido de esperar que preferentemente
25. se presentaría una reacción de interrupción de cadena con los alcoholes (ciclo) alifáticos en el disolvente mixto.
- Sorprendentemente se obtienen, sin embargo, según el procedimiento de la presente invención, unas soluciones estables de poliuretanos muy sólidos a la luz (es decir, estables
30. contra la disociación de los valores mecánicos por la exposición

414333



a la luz) en mezclas de disolventes técnicamente muy buenos de manipular. El agua contenida en la mezcla de disolventes produce, durante la formación de la capa, al evaporarse el disolvente, la coagulación del polímero, formándose revestimientos con buena permeabilidad para el vapor de agua.

5.

La ventaja de las hidracidas a emplear como agentes prolongadores de cadena según la presente invención, consiste, ante todo, en la mayor solidez a la luz de los productos finales. Si los prepolímeros a base de 1-isocianato-3-isocianato-

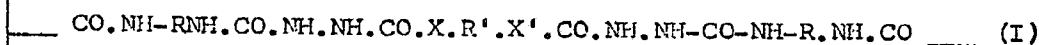
10.

metil-3,5,5-trimetilciclohexano se prolongan con las diaminas hasta ahora empleadas, los sistemas de poliuretano que se forman se mantienen bajo la exposición en general incoloros, debido a su constitución de componentes alifáticos, pero sus propiedades mecánicas se empeoran sin embargo muy considerablemente.

15.

Las poliuretaneas obtenidas según el presente procedimiento (tomado con más detalles, los polímeros no contienen grupos urea sino estructuras complicadas tales como, por ejemplo, -NH.CO.NH-NH.CO, sin embargo se ha mantenido la expresión abreviada "urea" para mayor simplificación) tienen como segmentos duros características estructuras de fórmula

20.

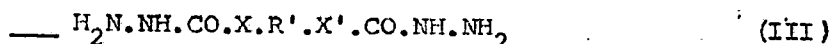


que se han formado por reacción de prepolímeros de isocianato con agrupaciones finales



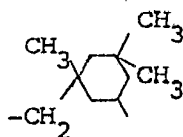
25.

con hidracidas



donde los restos R significan como mínimo en un 75%

30.



(IV)



y como máximo en un 25% también otros restos alifáticos, o bien cicloalifáticos, R' significa un grupo alquileo de cadena recta o ramificada con 2 a 10 átomos de carbono y X y X' significan -NH- ú -O-. X y X' no necesitan ser necesariamente idénticos y en caso dado también se pueden suprimir.

5. Estos "segmentos duros" pueden contener también varias veces las agrupaciones disocianato típicas. Por lo general están enlazadas a través de grupos uretano a los segmentos duros que provienen del compuesto polihidroxilo de peso molecular alto, o bien a los segmentos de dialcoholes de bajo peso molecular y diisocianatos.

Los prepolímeros de NCO, a emplear según la presente invención, se obtienen según procedimientos conocidos en fusión o en disolventes inertes.

15. Como componente diisocianato se emplea aquí el 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, preferentemente en forma de su mezcla natural de estereoisómeros. Además de este disocianato se pueden emplear, en proporciones hasta un 25 mol-%, ulteriores disocianatos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo, hexametilen-1,6-diisocianato; 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, diisocianatos de ésteres de lisina, undecametilendiisocianato, ciclohexa-1,4-(6-1,3)-diisocianato, dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetil-dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato y otros.

25. Estos diisocianatos adicionales aumentan en la mayoría de los casos, al ser empleados en cantidades reducidas, la solubilidad por formación de copoliureas; después de sobrepasar un óptimo, sin embargo, disminuye de nuevo la solubilidad ya que el 1-isocianato-3-isocianato-3,5,5-trimetilciclohexano, por lo general, da productos de mejor disolución que los demás diisocianatos.

414333



cianatos alifáticos y cicloalifáticos. Mezclas adecuadas se pueden ensayar fácilmente para los correspondientes poliuretanos o bien mezclas de disolventes.

5. Como compuestos polihidroxílicos de mayor peso molecular se emplean, en el procedimiento de la presente invención, aquellas con pesos moleculares entre 500 y 5000, preferentemente 800 y 3000 y puntos de fusión inferiores a 60°C, preferentemente inferiores a 45°C, esencialmente con estructura lineal, en caso dado también las mezclas de tales compuestos.
10. Compuestos polihidroxílicos adecuados son especialmente los poliésteres que llevan 2 grupos hidroxilo en posición final; las poliláctonas o bien policarbonatos de la clase conocida en la química de los poliuretanos. Sean mencionadas especialmente las polilactonas de ϵ -caprolactona, los poliésteres que se obtienen por condensación de caprolactona y dioles, tales como, por ejemplo, hexanodiol-1,6, así como los poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos y dialcoholes o mezclas de dialcoholes, tales como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, 2,2-dimetilpropandiol-1,3, hexanodiol-1,6 ó bishidroximetilciclohexano. Los poliésteres con más de 5 átomos de carbono en la parte diol conducen a una estabilidad mejorada a la hidrólisis de los productos del presente procedimiento. Los hexanodiol-1,6-policarbonatos o bien -copolicarbonatos con proporciones de ácido adípico o bien adipato de bisoxetilo son especialmente estables a la hidrólisis y preferentes.
25. Asimismo se pueden emplear los dihidroxipoliésteres de la clase conocida en la química de los poliuretanos, pero, debido a su estructura etérica, son mucho más propensos a la oxidación y disociación si no se estabilizan en forma correspondiente. Para el procedimiento de la presente invención se pueden
- 30.



emplear por ejemplo, los productos de etoxilación o bien propoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas, tales como, por ejemplo, agua, etilenglicol o butanodiol-1,4 y especialmente α (W)-dihidroxipolitetrametilenéter.

5. En la formación de prepolímeros con los diisocianatos se pueden emplear también pequeñas cantidades (preferentemente 0,05 a 1,0 moles) por kg. de elastómero) de dioles de bajo peso molecular con pesos moleculares entre 62 y 500, especialmente aquellos que contienen uno o varios grupos amino terciarios, alifáticos, sustituidos, por ejemplo, 1,4-butanodiol, hidroquinon-bis-hidroxietiléter, bis- (β -hidroxietil)-metilamina, bis- (β -hidroxipropil)-terc.butilamina y otros. Otros ejemplos de compuestos polihidroxílicos esencialmente lineales, de mayor peso molecular y dioles de bajo peso molecular, que son adecuados para el procedimiento de la presente invención se pueden desprender de las patentes citadas al principio.
- 10.
- 15.

- Como compuestos de hidracida se emplean en el procedimiento de la presente invención aquellos derivados bifuncionales de hidracida, semicarbazida o éster de carbazina que en los hidrocarburos alcoholes o bien sus mezclas empleados hasta unos 100°C tienen una concentración de saturación de menos de un 0,5 % en peso, pero, por otra parte son totalmente solubles en 0,5 a 5 veces (preferentemente 1 a 2,5 veces) su cantidad en peso de agua (referido al compuesto de hidracida) en caso dado bajo calentamiento hasta unos 80°C.
- 20.
- 25.

- Se ha demostrado que los compuestos de hidracida solubles en alcohol, por lo general, dan unos segmentos duros de tan bajo punto de fusión en las poliuretaneas, que los polímeros, que se forman, tienen unos puntos de fusión bajos técnicamente inservibles inferiores a 170°C.
- 30.

414333



Tales poliuretaneas poseen, además, unos valores de esponjamiento demasiado altos, una solubilidad demasiado grande y, por lo tanto, una estabilidad a la limpieza insuficiente.

5. Por otra parte, también las hidracidas que son insolubles, tanto en alcohol como en agua, son inservibles como agentes prolongadores de cadena, ya que no se pueden hacer reaccionar con suficiente rapidez con los prepolímeros de NCO, de manera que en lugar de una prolongación de cadena se presenta una interrupción de cadena por reacción de los grupos NCO del prepolímero con los grupos OH del componente disolvente.
- 10.

- Del gran número de agentes de prolongación de cadena de hidracida conocidos por lo tanto, para la obtención de las soluciones de poliuretaneas según la presente invención, con éxito, sólo se pueden aquellos compuestos que son insolubles en alcohol, que son solubles en una cantidad de agua limitada (0,5 a 5 veces su peso del compuesto hidracida). Para mejorar la solubilidad se puede emplear agua caliente.
- 15.

- Se ha demostrado que según la presente invención, como compuestos hidracida son preferentemente adecuados las hidracidas de ácidos alquilendicarboxílicos de cadena recta o ramificada, alifáticas, con 1 a unos 10 átomos de carbono en la cadena alquilo, por ejemplo, dihidracida del ácido malónico, dihidracida del ácido succínico, dihidracida del ácido glutárico, dihidracida del ácido adípico, dihidracida del ácido β -metiladípico, dihidracida del ácido sebácico y dihidracida de ácido hidracrílico. La hidracida del ácido oxálico es inadecuada, a pesar de su solubilidad en agua, ya que en la mezcla de disolventes hidrocarburo/alcohol se precipita inmediatamente y en esta forma no se puede hacer reaccionar. Si bien se puede reaccionar la dihidracida del ácido carbónico (carbodihidracida),
- 20.
- 25.
- 30.

414333



con los metales pesados da unos complejos fuertemente coloreados que limitan extraordinariamente las posibilidades de empleo de tales poliuretanos.

5. Las dihidracidas aromáticas, por ejemplo, la tereftal-dihidracida no entra en consideración ya que en la mayoría de los casos son de difícil solubilidad en agua.

10. Como prolongadores de cadena de hidracida son sin embargo muy adecuadas las semicarbacida-alquilen-hidracidas, tales como β -semicarbacida propionhidracida $H_2N.NH.CO.NH.(CH_2)_2$ CO.NH.NH₂ (véase OS 1.770.591); ésteres semicarbacida-alquilen-carbacínicos, tal como el éster 3-semicarbacidopropilcarbácínico $H_2N.NH.CO.NH.(CH_2)_2.O.CO.NH.NH_2$, el éster 2-semicarbacido-etil-carbácínico (véase OS 1.918,504) o también los compuestos amino-semicarbacida tales como los ω aminoalquil-semicarbazida-carbo-

15. natos, por ejemplo, β -aminoetil-semicarbacida-carbonato $H_2N.NH.CO.NH.(CH_2)_2.NH_2 \times CO_2$ (véase OS 1.902.931).Agentes prolongadores de cadena, preferentes, según la presente invención, son ácido adípico-dihidracida, ácido glutárico-dihidracida, ácido β -semicarbacidopropionido-hidracida y éster semicarbacidopropilcarbácínico.

20.

Además de los agentes prolongadores de cadena de hidracida se pueden emplear también en cantidades subordinadas (hasta un 20% en peso referido al prolongador de cadena) otros agentes prolongadores de cadena conocidos, por ejemplo, diaminas alifáticas, tales como etilendiamina, bis-(3-aminopropil)-metilamina, p-xililendiamina y otros.

25.

Como disolvente para las poliuretaneas empleadas en el procedimiento de la presente invención esencialmente lineales, alifáticas, de las estructuras mencionadas, son especialmente adecuadas las mezclas de hidrocarburos (en caso dado

30.

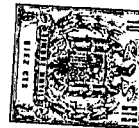
414333



- clorados) aromáticos o los hidrocarburos alifáticos clorados con alcoholes secundarios, y/o terciarios, alifáticos y/o cicloalifáticos. Los contenidos en materia sólida de las soluciones se encuentran entre un 5 a 40%. Como componentes de disolvente aromático se pueden emplear, por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno, mesitileno, clorotoluenos, cloroxilenos o mezclas de hidrocarburos de fracciones de petróleo o de síntesis que muestren principalmente hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, Solvessi-100 de la firma Esso con márgenes de ebullición de 156 a 178°C y un punto de inflamabilidad de 45°C). Como hidrocarburos clorados alifáticos entran en consideración el tricloroetileno o el percloroetileno. Como alcoholes son adecuados los alcoholes C₃ a C₈ secundarios o terciarios, tales como los alcoholes amílicos secundarios o terciarios, el alcohol diacetónico, el terc.butanol, el alcohol terc.amílico y el alcohol terc.octílico. Propiedades de disolución especialmente buenas las tienen las mezclas de tolueno o xileno con isopropanol, isobutanol o alcohol terc. butílico con una proporción cuantitativa de hidrocarburo-alcohol de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:3 a 3:1.
5. Las mezclas muestran mejores propiedades de solubilidad que los componentes individuales.
- 10.
- 15.
- 20.

Componentes disolventes especialmente preferentes son los alcoholes terciarios alifáticos tales como terc.butanol o alcohol terc. amílico, ya que en estos disolventes, a temperatura ambiente, prácticamente no se presentan reacciones perturbadoras de los NCO-prepolímeros con los grupos OH. Correspondientes combinaciones de disolventes son, por ejemplo, tolueno, y/o xileno, y/o Solvesso-100 con terc.butanol, y/o alcohol terc. amílico, en proporciones de mezcla de preferentemente 1:3 a 3:1.

30. Los alcoholes primarios son menos adecuados para el



procedimiento reivindicado, ya que sufren una reacción relativamente rápida con los NCO-prepolímeros, pero se pueden emplear manteniendo ciertas medidas de precaución (evitando largos tiempos de permanencia en soluciones que contengan isocianato).

5. Debido al empleo de soluciones acuosas de los compuestos hidracida contienen las mezclas de disolvente empleadas en el procedimiento de la presente invención entre un 0,5 a 15% en peso, preferentemente entre un 1,0 y 10% en peso de agua. La cantidad de agua tolerable depende, entre otros, de la composición de la mezcla de disolvente y de la concentración del disolvente. Se deberá mantener tan pequeña de manera que no se presente ninguna separación de fases o precipitación.

10. A las soluciones se les pueden agregar, antes de su elaboración, por ejemplo, al inyectar, aplicar por rasqueta o estampar, convenientemente otros disolventes como diluyentes, bien para alcanzar la viscosidad deseada o mediante adición de "productos de alto punto de ebullición" alcanzar una velocidad de formación de película deseada. Tales disolventes a mezclar son, por ejemplo, cloruro metilénico, tetrahidrofurano, dioxano, éster acético, metiletilcetona, acetato amílico o, como producto de alto punto de ebullición, por ejemplo, etilenglicolmonometil-éter-acetato, etilenglicol-monoetiléter-acetato y también dimetilformamida en pequeñas proporciones.

15. El procedimiento de la presente invención se realiza preferentemente como sigue: Primeramente se efectúa la formación del NCO-prepolímero de los compuestos dihidroxi de mayor peso molecular y en caso dado dioles de bajo peso molecular, mediante reacción simultánea o escalonada con cantidades en exceso de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, en caso dado en mezcla con otros diisocianatos (ciclo) alifáticos,



- en fusión o en disolvente inertes, tales como, por ejemplo, clorobenceno o tuoleno. Por lo general se seleccionará una proporción entre OH/NCO de 1:1,5 a 1,5 preferentemente de 1:2 a 1:3,5 cuyo valor más exacto depende del peso molecular de los compuestos dihidroxi. (Si la proporción OH/NCO es inferior a 1:2, entonces la mezcla terminada de reaccionar contiene aún diisocianato de bajo peso molecular libre). Tales mezclas son especialmente adecuadas para el procedimiento de la presente invención. Se buscará una proporción de manera que el contenido en NCO del
5. NCO-prepolímero o bien de la mezcla prepolímero /diisocianato (referido a la sustancia sólida) se encuentre entre un 2,0 y 7,0% de NCO, preferentemente entre un 3,0 y 6,0% de NCO.
10. La solución acuosa de los compuestos hidracida se mezcla ahora con el disolvente hidrocarburo/alcohol y a continuación se hace reaccionar esta solución con la mezcla formada en la formación del prepolímero para prolongar la cadena. La mezcla acuosa de hidrocarburo/alcohol/dihidracida no será, en la mayoría de los casos, una solución estable (reposando largo tiempo, y el compuesto hidracida se separaría por cristalización), pero la estabilidad de la solución es suficiente para que después de mezclar con el NCO-prepolímero se pueda realizar la prolongación de cadena en fase homogénea. Mediante calentamiento de la solución a unos 50 a 80°C se puede aumentar más aún la solubilidad. Según la presente invención también se puede
15. proceder vertiendo en una solución presentada del NCO-prepolímero en mezclas de hidrocarburo/alcohol la solución prolongadora de cadena de hidracida o efectuando la reacción entre los componentes en forma de dosificación y mezcla preferentemente continua. Debido a la reacción de NCO/hidracida desaparece el compuesto hidracida cada vez más de la solución y por lo tanto, en
20. 25. 30.



la solución, que se vuelve cada vez más viscosa, ya no se precipita, tampoco después de un periodo de tiempo más largo. La reacción de prolongación de cadena se desarrolla con apreciable mayor lentitud a como, por ejemplo, con diaminas alifáticas y se puede terminar en el transcurso de unos 15 a 120 minutos o más, aumentando convenientemente la temperatura de la mezcla de reacción a unos 50 a 60°C.

En sí hubiese sido de esperar que la presencia de tanta agua molestase la reacción de prolongación de cadena, ya que el agua, en principio, también puede reaccionar con los grupos NCO. Se ha podido demostrar, sin embargo, que en los sistemas de disolventes acuosos empleados en el procedimiento de la presente invención sin la adición de prolongadores de hidracida del NCO-prepolímero, tampoco después de un periodo de permanencia prolongado, se obtiene una solución de elastomero viscosa.

Los elastomeros de poliuretano segmentados, esencialmente lineales, libres de grupos finales, que se forman según el procedimiento de la presente invención, deberán tener índices de viscosidad de manera que el valor η_i (igual al logaritmo natural de la viscosidad relativa η_R) medido a 25°C en solución al 1% en hexametilfosforamida, se encuentra preferentemente por encima de 0,5, especialmente por encima de 0,70.

Los puntos de fusión (licuefacción en el banco de Kofler) de los polímeros deberá encontrarse por encima de 170°C.

Con las soluciones de poliuretano se pueden mezclar para su modificación, en la forma usual, ulteriores aditivos, tales como estabilizadores, agentes protectores del envejecimiento, agentes protectores contra la hidrólisis, absorbentes de los rayos ultravioleta, colorantes solubles, pigmentos de colorantes de estructura orgánica o inorgánica, materiales de

414333



- carga, hollín o pigmentos blancos. Además se pueden agregar ulteriores plastificantes o polímeros solubles, tales como nitrocelulosa, ésteres de celulosa y otros derivados, así como polímeros solubles o policondensados, especialmente copolímeros de etileno-acetato de vinilo o sus productos de saponificación en los cuales preferentemente un 20 a 75% de los grupos de acetato de vinilo están saponificados a grupos hidroxilo. Los productos finales elásticos, según la presente invención, forman, al elaborarlos a partir de sus soluciones
5. claras o ligeramente turbias, también sin ulteriores aditivos, unas películas transparentes con buenas propiedades y superficies no pegajosas. Mediante selección de las correspondientes proporciones cuantitativas entre prepolímero y prolongador de cadena (preferentemente cantidades de hidracida equivalentes o en exceso; proporción molar 1:1,0 a 1:1,15), se puede asegurar que el polímero a elaborar ya no contenga ningún grupo NCO libre. Los grupos isocianato aún existentes reaccionan además con los grupos hidroxilo del disolvente; en caso dado se pueden agregar también reducidas cantidades de monoamina para bloquear
10. los grupos NCO restantes.
15. 20.

- La aplicación de las soluciones de poliuretano para la formación de capas sobre sustratos o portadores intermedios se efectúa según procedimientos arbitrarios conocidos, por ejemplo, por colada, aplicación a espátula, brocha, cepillos, pulverización o estampación. Con graduaciones del poliuretano relativamente "blandas" (contenido en NCO del prepolímero empleado en la obtención de 2,5 a 4,5, referido a la sustancia sólida) se pueden producir revestimientos textiles sobre, por ejemplo, vellones, tejidos o tricotados en construcciones y estados
25. de tratamiento ulterior arbitrarios (por ejemplo, superficies.
- 30.



asperizadas). Asimismo es posible una aplicación sobre soportes intermedios, por ejemplo, sobre papeles "release", bandas de acero, etc., pudiéndose elaborar las láminas formadas posteriormente según el procedimiento de inversión.

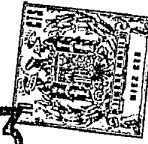
5. Las graduaciones de poliuretano "duras" (contenidos en NCO 4 a 7% en el prepolímero) se emplean preferentemente para pinturas de cobertura o acabados en recubrimientos textiles, cuero o cuero sintético.

10. Los ejemplos siguientes explican el procedimiento de la presente invención con más detalle. Donde no se indique otra cosa, la composición de las mezclas se señala en partes en peso.

Ejemplo 1

15. 900 partes de un poliéster de ácido adípico 1,6-hexanodiol (índice OH 132,2), 22,1 partes de N-metil-N,N-bis- (β hidroxipropil)-amina, 465,3 partes de 1-isocianato-3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexano y 348 partes de clorobenceno, se calientan en 320 minutos a 90-99°C hasta formar el polímero con un contenido en NCO de un 5,18% (referido al contenido en materia sólida). 47,7 partes de hidrácida de ácido β -semicarbacido-propiónico se disuelven en 141 partes de agua, se mezcla con 720 partes de una solución de tolueno/isobutanol (proporción de mezcla 1:1) y a continuación con 600 partes de la solución del prepolímero de NCO de arriba. Se forma una mezcla turbia, de baja viscosidad, cuya viscosidad, después de 30 minutos, sube a 250 Poise aproximadamente, y al seguir agitando, a 25. 450 Poises (28,5% de contenido en materia sólida) ha alcanzado su valor final. La solución incolora, ligeramente turbia, da después de secar una lámina transparente con un punto de fusión de unos 210°C con una fuerte plastificación previa a partir de 190°C. El valor η_i es de 0,92.
- 30.

414333



Las láminas tienen una resistencia de 600 kg/cm^2 con un alargamiento de 420% que después de 24 días de ensayo de hidrólisis a una humedad relativa de aire de un 95% y 50°C se reduce a 510 kg/cm^2 con un alargamiento de un 500%. Al ser expuestos a la luz las láminas se mantienen incoloras y muestran los valores siguientes:

66 horas en el Fadeometro 535 kg/m^2 - alargamiento 450 %
400 horas en exposición Xend 550 kg/m^2 -alargamiento 420 %

La solución, que muestra una buena fluidez y buena estabilidad, se puede aplicar también sobre tejido de algodón y a continuación secar durante 5 minutos a 105° . Se forman revestimientos claros con una superficie lisa, libre de pagajosidad, no blanqueante. La estabilidad al esponjamiento en tricloroetileno o bien percloroetileno (75% de hinchamiento previo) es desde buena hasta satisfactoria.

Ejemplo 2

Tejido de algodón asperizado de un peso de mercancía de 220 a 240 g/cm^2 se recubre según el procedimiento de inversión con la solución de poliuretano según el ejemplo 1, en una máquina recubridora, mediante rasquetas de rodillo. Para ello se aplica con la solución una capa de cobertura sobre el papel de separación y en una primera pasada se seca con temperatura ascendente de 80 a 120°C en los canales secadores de la máquina recubridora. La cantidad de revestimiento aplicado corresponde aproximadamente a $40 - 50 \text{ g/cm}^2$ de materia sólida. En una segunda pasada de trabajo se aplica una capa, como capa adhesiva al revestimiento de cobertura secado, una solución de elastómero diluida con un 5 a 10% de dimetilformamida o ciclohexanona, el tejido se une con esta capa de cobertura y la banda se vuelve a secar en el canal secador. El papel separador y el



tejido recubierto se enrollan por separado después de abandonar el canal secador. Todo el poliuretano aplicado sobre el tejido asciende aproximadamente a 60 a 90 g/cm². Las soluciones se pueden colorear, si se desea, incorporando un 10 a 20% de pigmentos.

5.

Ejemplo 3

La solución aproximadamente al 28% del ejemplo 1 se diluye con una mezcla de etilenglicol-xileno 1:1 a un 20% y después se aplica, en la forma usual, según el procedimiento de inversión, sobre tricotado de algodón recubierto de poliuretano (negro) en un espesor de 12/u. Después de secar durante 2 minutos a 120°C se obtiene un acabado muy brillante con tacto agradable que, según la hoja de comprobación de la solidez del color C 4500 con el aparato comprobador VESLIC, resiste 300 abrasiones y después de 100.000 flexiones en el flexómetro (DIN 53340) sigue sin daño alguno.

10.

15.

Ejemplo 4

a) Formación del prepolímero de NCO:

1500 partes de un hexanodiol -1,6-policarbonato (peso molecular 1925) se calientan con 30,2 partes de N-metil-bis (β - hidroxipropil)-amina, 392,5 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y 487 partes de tolueno durante 2 horas, a 90 a 98°C, hasta que el contenido en NCO sea de un 3,225% (referido al contenido en materia sólida).

20.

25.

b) Prolongación de la cadena bajo variación de los disolventes:

3,95 partes de hidrácida de ácido β -semicarbacido-propiónico se disuelven en 10 partes de agua, en cada caso se mezcla con 189 partes de los disolventes (mezclas) indicados y después se mezcla, bajo agitación, con 100 partes de la solución de NCO-prepolímero.

30.

Los resultados se aprecian en la tabla 1.

414333

- 20 -

414

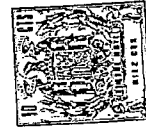


Disolvente	Viscosidad Poise 20s C	Aspecto	Observaciones
Tolueno/isopropanol	50:50	Solución clara homogénea	Solución estable, punto de difusión de la lámina transparente, flexible 215°C.
"	35:65	Solución algo turbia	La solución separa ligeras cantidades de sedimentación.
"	65:35	Solución homogénea ligeramente turbia.	Solución estable
"	80:20	Solución homogénea turbia	"
"	100:0	Pasta turbia	"
"	0:100	Elastómero, se precipita de la solución durante la obtención	-
Tolueno/etanol	50:50	Solución clara homogénea	
Xileno/isopropanol	50:50	"	
Tolueno/etilenglicol/monometiléter	50:50	"	
Tolueno/2-metil-pentanol	50:50	Solución turbia	La solución no es muy estable, se vuelve estable al agregar algo de DMF
3-Clorotolueno/isopropanol	50:50	Solución homogénea ligeramente turbia.	
Tolueno/alcohol isoamílico	50:50	Solución clara homogénea	
Tricloroetileno/isopropanol	50:50	"	
Percloroetileno/isopropanol	50:50	"	
Tolueno:tetrahidrofurano	50:50	Empastado	La viscosidad aumenta al reposar largo tiempo.
Tolueno/dioxano	50:50	"	Ensayo comparativo

414333

- 20 -

Disolvente		Viscosidad	
		Poise	20° C
Tolueno/isopropanol	50:50	170	Solu
" "	35:65	170	Solu
" "	65:35	360	Solu men
" "	80:20	610	Solu
" "	100:0	-	Pasta
" "	0:100	-	Elast
Tolueno/etanol	50:50	96	Soluc
Xileno/isopropanol	50:50	150	"
Tolueno/etilenglicol/monometiléter	50:50	250	"
Tolueno/2-metil-pentanol	50:50	610	Soluc
3-Clorotolueno/isopropanol	50:50	240	Soluc ment
Tolueno/alcohol isoamílico	50:50	150	Soluc
Tricloroetileno/isopropanol	50:50	170	"
Percloroetileno/isopropanol	50:50	270	"
Tolueno:tetrahidrofurano	50:50	-	Empas
Tolueno/dioxano	50:50	-	"



Aspecto	Observaciones
Solución clara homogénea	Solución estable, punto difusión de la lámina transparente, flexible 215°C.
Solución algo turbia	La solución separa ligeras cantidades de sedimentación.
Solución homogénea ligeramente turbia.	Solución estable
Solución homogénea turbia	" "
Pasta turbia	-
Elastómero, se precipita de la solución durante la obtención	
Solución clara homogénea	
" " "	
" " "	
Solución turbia	La solución no es muy estable, se vuelve estable al agregar algo de DMF
Solución homogénea ligeramente turbia.	
Solución clara homogénea	Ligera separación de agua (se vuelve homogénea al agregar Dioxano.
" " "	
" " "	La viscosidad aumenta al reposar largo tiempo.
Empastado	Ensayo comparativo
" " "	" "



414333

Ejemplo 5

- 3000 partes de hexanodiolpolicarbonato (peso molecular 1925), 900 partes de isoforondiisocianato y 980 partes de tolueno, se hacen reaccionar para la formación del prepolímero con un contenido en NCO de un 5,25% (referido a la sustancia sólida) durante 7 horas a 90 - 98°C.
5. a) Prolongación de cadena con hidracida de ácido β -semicarbazido-propiónico:
10. 56,3 partes de hidracida de ácido β -semicarbazido-propiónico se agregan a una mezcla de 700 partes de la solución de prepolímero de NCO de arriba con 1330 partes de isopropanol/tolueno (1:1) y se calienta durante 2 horas a 50°C. Bajo lento aumento de la viscosidad se obtiene una solución ligeramente turbia de 470 Poises. El valor η_i de la sustancia asciende a 0,828, después de calentar durante 4 horas a 80°C a 0,797 (disociación solo un 3,6%). Una lámina transparente colada de la solución, se expone a la luz en el Fadeómetro o bien en el ensayo Xenon y muestra una estabilidad considerablemente mejorada con relación a la disociación mecánica en comparación con una
15. lámina igual con prolongación con etilendiamina (véase el ensayo comparativo 5 b) Tabla 2.
20. b) Ensayo comparativo: Prolongación de cadena con etilendiamina
25. 60,0 partes de etilendiamina se gotean bajo buena agitación a una solución de 2000 partes del producto de adición previo NCO (véase más arriba) en 3,880 partes de tolueno/isopropanol, obteniéndose una solución de elastómero viscosa (180 Poises). El valor η_i asciende a 0,88.
30. Los puntos de fusión de las láminas de esta solución de elastómero se encuentran sólo en unos 180°C, la exposición en el Fadeómetro, o bien en el ensayo Xenon, muestra una disocia-



5. ción más fuerte de la resistencia (continuando el aspecto claro) que el elastómero prolongado en la cadena con el compuesto hidracida. Además, el esponjamiento de la sustancia prolongada con diamina es en los disolventes de limpieza (tricloroetileno) más alto que en el revestimiento de elastómero prolongado con hidracida. También la resistencia a la abrasión es peor que en 5 a.).

T A B L A 2

Comparación de las estabilidades a la luz

Ejemplo No	Prolongador de cadena	Tiempo de exposición en horas	Exposición en el Fadeómetro.	
			Resistencia a la rotura	Alargamiento a la rotura
5 a	Hidracida de ácido semicarbácido propiónico	Original	0,87	448
		66	0,78	431
		110	0,77	419
		154	0,77	443
5 b	<u>Ensayo comparativo</u> Prolongación con etilendiamina.	Original	0,86	431
		66	0,60	473
		110	0,48	467
		154	0,17	429

Las mediciones se efectuaron en hilos cortados (de láminas) con un espesor de unos 400 dtex.

Ejemplo 6

30. La solución de poliuretano del ejemplo 5 a se aplica con rasqueta, sin diluir, sobre un cuero artificial como en el ejemplo 3) en un espesor de 12 u y se seca. El acabado obtenido es brillante, resistente a la abrasión (más de 300 abrasiones) y resistente a la flexión (más de 100.000 flexiones). La solidez



- a la luz de la película incolora (colada sobre vidrio, retirada después de secar) es muy buena (superior al valor 7 de la escala ISO internacional de tipos de azul). La resistencia a la hidrólisis de la película (a 70°C, 95% de humedad relativa del aire) es buena. Después de 4 semanas se midió aun un 80% de resistencia a la rotura original.

Ejemplo 7

- 600 partes de un hexanodiol-policarbonato (peso molecular 1925), 12,05 partes de N-metil-bis-(β -hidroxipropil)-aminam 157,2 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano y 133 partes de tolueno, se calientan durante 150 minutos a 105 a 116°C hasta que el contenido en NCO del prepolímero sea de 3,46% (referido a la materia sólida).

- 5,3 partes de hidracida de ácido β -semicarbazido-propiónico se disuelven en 10,6 partes de agua, se mezcla con 187 partes de tolueno/isopropanol (1:1) a 50°C y bajo agitación se introduce en 100 partes de la solución de polímero de arriba con lo que la viscosidad de la solución sube lentamente a unos 130 Poises 28% de concentración de sustancia sólida. Una lámina transparente preparada de ésta plastificada a partir de 175°C, se vuelve muy blanda a partir de 200°C y funde en forma líquida a 215°C. Valor η_1 0,65. La solución se puede elaborar como en el ejemplo 2) para la obtención de un recubrimiento textil obteniéndose un recubrimiento libre de pagajosidad, muy resistente a la hidrólisis y estable a la luz.

Ejemplo 8

- 2,86 partes de dihidracida de ácido adípico se disuelven en 5 partes de agua, se mezcla con 88 partes de tolueno/isopropanol (1:1) y a continuación se mezcla con 50 partes de la solución de polímero del ejemplo 7) con lo que después de



- calentar durante una hora a 50°C y dejar reposar durante la noche a 20°C se obtiene una solución de elastómero homogénea, viscosa (330 Poses). Las láminas preparadas de éstas tienen un punto de fusión de 215°C (plastificación previa a 180 - 190°C y un valor η_i de 0,67. Al aplicar con rasqueta sobre tejido de algodón se obtienen recubrimientos resistentes a la hidrólisis y muy sólidos a la luz y resistentes a la flexión.

Ejemplo 9

10. 1000 partes de hexanodiolpolicarbonato, 21,3 partes de N-metil-bis (β -hidroxipropil)-amina, 337,8 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y 340 partes de tolueno, se calientan, para la formación del prepolímero de NCO durante 120 minutos, a 97°C, hasta que el contenido en NCO asciende a 5,35% (referido al contenido en sustancia sólida).

15. a) Prolongación de cadena con hexamtilen-bis-semicarbazido:

- 18,95 partes de 1,6-hexamtilen-bis-semicarbazido se disuelven en 38 partes de agua caliente, se mezcla con 346 partes de tolueno/isopropanol (1:1) e inmediatamente se agita con 161,25 partes de la solución de NCO-prepolímero de arriba y la solución se calienta durante 4 horas a 40°C con lo que se obtiene una solución ligeramente turbia de 14 Poises. El punto de fusión de las láminas de elastómero asciende a 215°C con plastificación previa a partir de 180°C y fuerte reblandecimiento a partir de 200°C; el valor η_i es de 0,54. Se obtienen recubrimientos muy sólidos a la luz y resistentes a la hidrólisis.

- b) Prolongación de cadena con hidracida de ácido β -semicarbazido-acético:

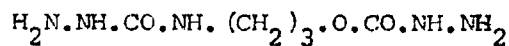
- 11,2 partes de $H_2N.NH.CO.NH.CH_2CO.NH.NH_2$, p.f. 138 a 140°C, se disuelven en 22 partes de agua caliente (unos 70°C) y en el transcurso de unos 12 minutos se gotea en una solución



calentada a 60°C de 161,25 partes del NCO-prepolímero en 371 partes de tolueno/isopropanol (1:1). Después de 4 horas a 60°C sube la viscosidad de la solución ligeramente turbia a 15 Poises. De la solución se sacan películas claras con un punto de fusión de 210°C, plastificación previa a 190°C fuerte reblandecimiento previo a partir de 200°C.

5.

c) Prolongación de cadena con éster de semicarbazido-propil-carbazina:



10.

5,25 partes del éster de carbazina-semicarbazida se disuelven en 10 partes de agua de 45°C, se mezcla con una solución de 115 partes de tolueno/isopropanol (1:1) y con 53,75 partes de la solución de producto de adición previo NCO con lo que, bajo aumento de la viscosidad hasta 22 Poise, se obtiene una solución homogénea de elastómero. Las láminas de esta solución funden a 215°C, plastifican a partir de 180°C y han reblandecido mucho a partir de 200°C; el valor η_i es de 0,604.

15.

d) Prolongación de cadena con dihidracida de ácido succínico:

20.

7,98 partes de dihidracida de ácido succínico se disuelven en 15 partes de agua, se mezcla con 229 partes de tolueno/isopropanol (1:1) y a 60°C con 107 partes de prepolímero de NCO. Después de un periodo de reacción de varias horas a 60°C se obtiene una solución ligeramente turbia de 24 Poises. Las láminas obtenidas de la solución funden a 195°C después de una fuerte plastificación a partir de 180°C, calor η_i 0,52.

25.

Las soluciones 9a a 9d) tienen unas viscosidades en solución comparativamente reducidas con relación a las soluciones prolongadas con diamina que con iguales valores η_i muestran viscosidades en solución mayores. Por lo tanto se pueden obtener soluciones de recubrimiento de hidracida-elastómero con mayor

30.



concentración de materia sólida con igual viscosidad en solución. De las soluciones se obtienen recubrimientos con excelente solidez a la luz y a la hidrólisis.

Ensayos comparativos:

5. Ensayo de prolongación de cadena con dihidracida de ácido tereftálico:

La dihidracida de ácido tereftálico es ampliamente insoluble en agua, tolueno y/o propanol. Tampoco al calentar hasta los puntos de ebullición de los disolventes se pudieron disolver cantidades suficientes de dihidracida para hacer posible una reacción de prolongación de cadena. Tampoco al calentar durante largo tiempo (80°C) el prepolímero con dihidracida tereftálica suspendida se pudo reaccionar la dihidracida, se mantuvo cristalina y la solución clara como el agua.

15. Ensayo de prolongación de cadena con dihidracida de ácido oxálico

La dihidracida de ácido oxálico se disuelve en unas 5 a 6 veces su cantidad de agua caliente, se precipita al agregar tolueno/isopropanol muy rápidamente en forma cristalina y no se puede reaccionar con el prepolímero. A pesar de calentar el prolongador se mantiene ampliamente sin disolver.

Ejemplo 10

1000 partes de policarbonato de hexandiol (peso molecular 2150), 19,6 partes de N-metil-bis-(β -hidroxipropil)-amina, 250,6 partes de 1-isocianato-3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexano y 318 partes de clorobenceno se calientan a 95°C para formar el prepolímero hasta que el contenido en NCO sea de un 3,26% (referido a la sustancia sólida).

35 partes de hidracida de ácido β -semidarbazido-propiónico se disuelven en 105 partes de agua, se mezcla con 860 partes de isobutanol/tolueno (1:1) y se introducen 700 g. de



5. prepolímero bajo buena agitación. Se forma una solución turbia, altamente viscosa que, después de diluir a un 28%, tiene una viscosidad de 420 Poises. Las láminas obtenidas de ella son claras y tienen un punto de fusión de 210°C. La sustancia tiene un valor η_i de 0,82.

La solución muestra, en la elaboración a películas, una buena propiedad de fluidez, gran estabilidad a la exposición a la luz, una superficie no pegajosa, y lisa sin blocking y una estabilidad satisfactoria contra el esponjamiento (es decir resistencia a la abrasión) contra tri- y percloroetileno.

10.

Las láminas no se decoloran después de larga exposición a la luz y no muestran prácticamente ninguna disociación; también la estabilidad a la hidrólisis es excelente.

T A B L A 3

Resistencia a la rotura (kg/cm ²)		Alargamiento a la rotura %
Valor original después de 66 horas de Fadeómetro	625	420
	630	420
después de 400 horas exposición en ensayo Xeno	580	440
Después de almacenar 7 días a 70% y 95% de humedad relativa del aire	635	430
	Igual después de 14 días	480

Un recubrimiento según el procedimiento de inversión, se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 2, y da excelentes valores de estabilidad a la luz, así como un buen tacto libre de pagajosidad con buena adhesión.

En comparación con un recubrimiento de igual clase,



que se ha obtenido con prolongador de cadena de etilendiamina, se obtienen mejores estabilidades a la luz y mejor estabilidad al tricloroetileno.

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 citadas son susceptibles de modificaciones en detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento

10.

corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, en 4 de mayo de 1972, bajo el número P 22 21 750.1, 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

15.

por 20 años en España sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES ESTABLES DE POLIURETANUREAS", caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de soluciones estables de poliuretaneas, a partir de prepolímeros con grupos isocianato en posición final, en caso dado diisocianatos de bajo peso molecular y compuestos de dihidracida como prolongadores de cadena, en disolventes poco polares, fácilmente volátiles, caracterizado porque prepolímeros con grupos NCO en posición final de

20.

25.

a) compuestos polihidroxílicos con un peso molecular de 500 - 5000

b) en caso dado dioles con pesos moleculares entre 62 y 500

30.

c) y diisocianatos alifáticos o bien cicloalifáticos, en caso dado en mezcla con diisocianatos monómeros alifáticos

Res



- y cicloalifáticos, siendo el contenido en NCO de esta mezcla (referido a los componentes isocianato) entre un 2,0 y 7,0 % en peso, se hacen reaccionar con compuestos de dihidracida disueltos en 0,5 a 5 veces su peso de agua, efectuándose la reacción en una mezcla de disolventes que se compone de
5. a) hidrocarburos aromáticos, en caso dado clorados y /o hidrocarburos alifáticos clorados
- b) alcoholes alifáticos y/o cicloalifáticos y
- c) agua,
- 1p. siendo la proporción cuantitativa a:b entre 1:10 y 10:1 y ascendiendo la parte total de agua en el disolvente a un 0,5 - 15 % en peso.
- 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque para la obtención del prepolímero se emplean simultáneamente dioles de bajo peso molecular que contienen grupos amino terciarios.
15. 3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque como agente prolongador de cadena se emplean hidracidas de ácidos alquilendicarboxílicos alifáticos con 1 a 10 átomos de carbono en la cadena alquileo, semicarbacida-alquilenhidracidas, ésteres semicarbazidaalquilencarbazínicos y aminoalquil-semicarbazidas.
20. 4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como componente disolvente se emplean hidrocarburos aromáticos con un margen de ebullición hasta 178°C, y/o tricloroetileno, y/o percloroetileno, alcoholes secundarios, y/o terciarios alifáticos y agua, siendo la proporción cuantitativa entre los hidrocarburos y los alcoholes entre 3:1 y 1:3 y ascendiendo el contenido en agua de menos de un 10% en peso.
25. 5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4
- 30.

pe



5. caracterizado porque a las soluciones terminadas de poliuretana se le agregan además mezclas de disolventes y/o posteriores aditivos, tales como agentes contra el envejecimiento o contra la hidrólisis, absorbentes de rayos ultravioleta, colorantes solubles, pigmentos, materiales de carga, plastificantes y polímeros solubles adicionales.

6º.-"Procedimiento para la obtención de soluciones estables de poliuretanas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

31 AGO. 1973

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
p. p. Elmerdo L. Goya Fernández