



414334

F. C. 19-5-75

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl. <sup>2</sup> : C08G 1/029D; D06M
--

Le A 14-353-Sp.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS DE  
POLIURETANUREA.

-----

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

-----

La presente invención se refiere a elastóme-  
ros de poliuretánúrea con un nuevo comportamiento en su  
solubilidad, que están constituidos de policarbonato-  
macrodióles, diisocianatos y diaminas y que se obtienen  
5. en disolventes acuosos y que se pueden disolver en disol-

- 2 414334



ventes acuosos. La invención se refiere también al empleo de estos elastómeros para la obtención de revestimientos, recubrimientos, láminas y lacas.

5. El cometido de la invención está impuesto por la exigencia de mantener puros el agua y el aire. Consiste en crear elastómeros con propiedades valiosas para revestimientos, recubrimientos, láminas y lacas que, durante su elaboración, no liberen disolventes perjudiciales para la salud y, en caso dado, contaminadores del ambiente. Un segundo cometido de la invención consiste en mejorar más aún el elevado estado de la técnica que tienen los elastómeros de poliuretano y poliúreas en los campos de aplicación mencionados.

15. Los elastómeros de poliuretano y poliúrea se emplean ya en amplia escala en forma disuelta para los recubrimientos. Aunque los productos, no en todos los casos, se han de someter ulteriormente a una reacción de reticulación, tienen en general una buena estabilidad contra los productos químicos y reactivos que se emplean en la vida diaria. De esto se desprende, por otra parte, que tales polímeros, por lo general, no se pueden elaborar en los disolventes que se emplean en la vida cotidiana. Se deben emplear solventes relativamente costosos de alto punto de ebullición y elevada fuerza de disolución, tales como, por ejemplo, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona. La aplicación apropiada de estas soluciones de elastómeros exige costosas instalaciones de recuperación o de combustión para los disolventes. Las prescripciones de elaboración se deberán observar estrictamente, ya que
- 20.
- 25.
30. los mencionados líquidos orgánicos de alto punto de ebu-



llición, en parte, también son fisiológicamente incompatibles.

5. Una excepción la forman los elastómeros de poliúrea que están constituidos de isocianatos cicloalifáticos. Estos ofrecen la ventaja de una mejor estabilidad a la luz y se pueden disolver también en "soft solvents" tales como mezclas de aromatos y alcoholes (por ejemplo, tolueno/isopropanol).

10. Sin embargo, tampoco los productos de esta clase hasta ahora conocidos cumplen estas exigencias. Los recubrimientos textiles obtenidos de estos elastómeros tienen, en parte, una estabilidad solamente moderada contra el tricloroetileno y el percloroetileno, lo que significa que solo se pueden limpiar químicamente en escala moderada, razón por la que queda limitada su aplicación. La elaboración de soluciones que contienen hidrocarburos aromáticos exige unas medidas de seguridad especiales debido a las propiedades desventajosas de estas sustancias, tales como por ejemplo, su gran peligro de inflamación y, en parte, también toxicidad.

20. Pertencen también al estado de la técnica las dispersiones de poliuretano en agua que, sin duda alguna, no son perjudiciales a la salud en su elaboración. La gran desventaja en estos sistemas es, sin embargo, el contenido necesariamente alto de emulsionantes o auxiliares para la dispersión que conduce a una estabilidad insuficiente de los revestimientos y láminas contra la humedad y ante todo las influencias metereológicas. En caso de tratarse de dispersiones iónicas conduce la gran sensibilidad de los productos, con relación a los electrolitos, ocasionalmente a

30.

414334

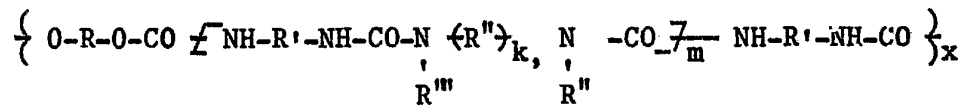


unas precipitaciones prematuras indeseadas.

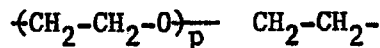
5. Las resinas de poliuretano a base de glicoles de óxido de polietileno, que están disueltos en agua, se describen en DAS 1.419.423. Se disuelven estas resinas de nuevo en agua después de su aplicación sobre los sustratos y del secado. Por lo tanto no son adecuados para los recubrimientos que están expuestos a las influencias hidrolíticas.

10. La presente invención evita las desventajas mencionadas y las indeseadas propiedades de los productos correspondientes al actual estado de la técnica.

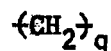
Objeto de la invención son elastómeros de poliuretánúrea de fórmula



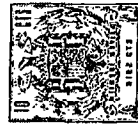
15. en la que R significa la agrupación  $\begin{array}{c} \text{A-O-C-O-A} \\ \text{O} \end{array}$  donde, en un 40 a 100 %, preferentemente en un 60 a 100 % en peso, A significa



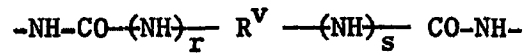
20. y en un 0 a 60 % en peso, preferentemente un 0 a 40 % en peso significa



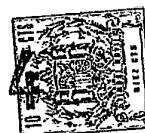
25. y en la que p = 2 - 7; q = 6, 7; n = 2 - 40, R' significa un resto bivalente C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-aromático, C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-alifático ó C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-cicloalifático, R'' significa un resto bivalente, en caso dado conteniendo nitrógeno como heteroátomo, C<sub>6</sub>-



C<sub>14</sub>-aromático, C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-alifático o C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-cicloalifático o un grupo



5. R<sup>v</sup> significa un resto C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alifático ó C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-cicloalifático, r = 0, 1; s = 0, 1; R<sup>m</sup> significa H ó un resto C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alifático, R<sup>v</sup> significa H ó un resto C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alifático y k = 0, 1; m = 0 - 4; x = 5 - 200, siendo como mínimo 20 mol-%, preferentemente como mínimo 40 mol-% de R' y/o R'' restos cicloalifáticos.
10. El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretánúrea de prepolímeros con grupos NCO en posición final a base de dihidroxipolicarbonatos, en caso dado adicionalmente prolongadores de cadena conteniendo diisocianatos monómeros y grupos amino, caracterizado porque dihidroxipolicarbonatos
15. del peso molecular 500 - 6000, que se obtuvieron de una mezcla de diol de 40 - 100 % en peso, preferentemente 60 - 100 % en peso, de polietilenglicoles y 0 - 60 % en peso, preferentemente 0 - 40 % en peso de hexanodiol-1,6 y/o heptanodiol-1,7 y derivados de ácido carboxílico, se hacen
20. reaccionar con diisocianatos a un prepolímero con un contenido en NCO entre 1,0 y 10,0 % en peso y el prepolímero, en caso dado disuelto en un disolvente orgánico inerte o suspendido en agua, se hace reaccionar con diaminas, hidrazinas, dihidrazinas o semicarbazidas, preferentemente
25. disueltas en alcohol (en caso dado acuoso) en una proporción molar de H activo/NCO entre 0,8 : 1 y 1 : 1 bajo prolongación de cadena, en fase homogénea, siendo como mínimo un 20 mol-%, preferentemente como mínimo un 40 mol-%



del diisocianato y/o del prolongador de cadena de naturaleza cicloalifática.

5. Los productos de la presente invención se emplean también para la obtención de revestimientos textiles, películas, láminas y lacas.

10. La característica especial de la invención es que los elastómeros de poliúrea se pueden emplear o bien disolver en mezclas de disolventes que, además de agua, solo contengan componentes que según "las directrices para los laboratorios químicos" de 1969 tengan un valor MAK de  $900 \text{ mg/m}^3$  y mayor. El valor MAK es la concentración de un gas o vapor que se puede exigir trabajando diariamente durante unas 8 horas y que también bajo repetida actuación no produce daños a la salud.

15. La ventaja principal de la invención, que se ofrece con relación al actual estado de la técnica, se encuentra evidentemente en las sorprendentes propiedades nuevas de disolubilidad de los elastómeros de poliuretánúrea de la presente invención. Los recubrimientos, revestimientos, láminas y lacas obtenidos de ellos están, después de la aplicación y secado, aún sin reticular y aún son termoplásticos y se pueden por lo tanto moldear o grabar en caliente, pero, por otra parte, tienen una estabilidad extraordinariamente alta e inesperada contra los disolventes agresivos, tales como tolueno o percloroetileno, lo que es muy ventajoso para la limpieza química. Por otra parte, son también sorprendentemente estables contra las influencias hidrolíticas. Los productos no se disuelven ni en agua ni en alcohol puro.

30. El efecto del agua de la red a  $70^\circ \text{C}$  durante



varias semanas no conduce practicamente a ninguna modificación de sus propiedades.

5. Menos estables son los productos, según es de esperar, contra las mezclas de agua y alcoholes. Si también se exige una estabilidad contra estas mezclas, las poliuretánúreas de la presente invención se pueden reticular mediante adición de formaldehído o derivados de formaldehído, tales como por ejemplo, resinas de formaldehído-melamina o de polioles cuyos grupos OH están cerrados con metoximetil-  
10. isocianato (véase por ejemplo, la publicación de la solicitud de patente alemana 1.644.815) en forma sorprendentemente fácil bajo condiciones benignas. Mediante la reticulación se logra estabilidad contra las mezclas de agua/alcohol así como contra otros disolventes, tales como, por ejemplo, dimetilformamida.  
15.

También son sorprendentemente buenas las propiedades mecánicas de los recubrimientos, revestimientos, láminas y lacas obtenidas con los elastómeros de poliuretánúrea según la presente invención. Mientras, como es sabido,  
20. los poliéteres que se incorporan en poliuretanos conducen a unos recubrimientos blandos frecuentemente de tacto pegajoso y reducida resistencia, tienen los recubrimientos de los elastómeros de poliuretánúrea de la presente invención, a pesar de contener grupos éter, un tacto seco y alta resistencia y, según se desee, se pueden ajustar blandos o duros.  
25.

Los macrodioles de policarbonato a emplear según la presente invención son preferentemente difuncionales, es decir, contienen dos grupos hidroxilo en la molécula y tienen un peso molecular de unos 500 hasta unos  
30.



6.000, preferentemente de 600 a 3.000.

5. Se obtienen preferentemente de polieterglicoles. Entran en consideración el trietilenglicol, tetraetilenglicol, penta-, hexa-, hepta- y octaetilenglicol, así como las mezclas de estos glicoles. Además, en la obtención se pueden emplear al mismo tiempo también hasta un 60 % en peso, preferentemente sin embargo menos de un 40 % en peso, referido a los dioles, de hexanodiol-1,6 y heptanodiol-1,7. Componentes diol preferentes en la obtención de los macrodioles de policarbonato son los tri-, tetra- octaetilenglicoles y el hexandiol-1,6.

10. La síntesis de los policarbonatos se efectúa según procedimientos en si conocidos. Los glicoles se condensan bien con diarilcarbonatos, por ejemplo, con difenilcarbonato, bajo disociación de fenol, o bien con fosgeno, bajo disociación de ácido clorhídrico (véase por ejemplo, la publicación de la solicitud de patente alemana 1.915.908). A continuación se describe la obtención de un policarbonato de macrodiol representativo:

20. Se mezclan 4365 partes de tetraetilenglicol (22,5 moles) con 4280 partes (20 moles) de difenilcarbonato, se funde y en el plazo de 10 horas se calienta lentamente, a 15 Torr, de 150° C a 200° C. Se separan así por destilación 3700 partes de fenol. Después se agita a 1 Torr y 200° C durante una hora, con lo que se separan por destilación otras 50 partes de fenol. Se obtiene un aceite viscoso que cristaliza después de algunos días. Punto de plastificación unos 50° C. Índice OH 57,2; contenido en aromatos: 1) fenol libre: 0,03 %, 2) grupos finales de fenilcarbonato: 0,01 %, 3) grupos fenoléter: 0,01 %.
- 25.
- 30.



5. Para la obtención de los elastómeros de poliúrea según la presente invención se pueden emplear los diisocianatos de bajo peso molecular conocidos en la química de los poliuretanos, tales como, por ejemplo, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4- y 2,6-toluenodiisocianato y 1,5-naftalindiisocianato. Preferentemente se emplean los diisocianatos con grupos NCO alifáticamente enlazados, tales como, por ejemplo, 1,4-xililendiisocianato, 1,3-xililendiisocianato, 4,4'-d ciclohexilmetandiisocianato, 2,2,4-trimetilhexan-1,6-diisocianato, ciclohexano-1,4- y -1,3-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, así como los diisocianatos de lisin-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo.

10. De entre los isocianatos alifáticos tienen especial preferencia el 1,6-diisocianatohexano y 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

15. De los macrodioles de policarbonato y de los diisocianatos se forma primeramente un prepolímero en forma conocida. La reacción se efectúa por regla general a 50 a 150° C, preferentemente en fusión o también en un disolvente inerte, orgánico, anhidro, por ejemplo, en una cetona, tal como acetona. La formación del NCO-prepolímero se efectúa por regla general con una proporción de reacción de OH/NCO de 1:1,5 a 1:5, preferentemente a 1:1,5 a 1:3,5, dependiendo la proporción del peso molecular del macrodiol de policarbonato y de las propiedades deseadas en los productos finales (en proporciones molares inferiores a 1:2 contiene la mezcla terminada de reaccionar aún diisocianato monómero libre. La expresión "prepolímero" comprenderá a continuación también esta clase de mezclas). Por lo general se buscará una proporción tal de manera que el con-

20.

25.

30.



tenido en NCO del prepolímero, libre de disolvente, se encuentre entre 1,0 y 10,0 % en peso de NCO.

- El prepolímero que lleva los grupos NCO se sigue reaccionando a los elastómeros de poliuretánrea según la presente invención. La reacción se efectúa con la diamina, hidrazina o dihidrazida bajo enfriamiento, por regla general a  $-20^{\circ}$  C hasta  $+40^{\circ}$  C, preferentemente a 0 a  $30^{\circ}$  C. Como a esta temperatura los prepolímeros son unos líquidos muy altamente viscosos, que son difíciles de agitar, se prepara según el procedimiento de obtención preferente primero una suspensión del prepolímero en agua de 0 -  $20^{\circ}$  C. El participante en la reacción, la diamina, hidrazina o dihidrazida, se agrega entonces en solución alcohólica. Las soluciones tienen por lo general un contenido en materia sólida de un 10 - 60 %, las proporciones en agua y alcohol son de 2:1 a 1:2. Si no se quiere preparar una solución, sino aislar la poliuretánrea libre de disolvente, entonces se selecciona un mayor contenido en agua, por ejemplo, una proporción entre agua y alcohol de 3:1. Aquí, si bien se forma primeramente una solución, ésta se enturbia o gelifica al reposar. La poliuretánrea se obtiene como polvo húmedo o granulado, que se puede secar.
- Este modo de trabajo no es realizable cuando en la preparación del prepolímero se ha empleado un disolvente. Tampoco es ventajoso si, para la obtención del prepolímero se emplea un diisocianato aromático o un macrodiol-policarbonato con elevado contenido en trietilenglicol, hexanodiol-1,6 ó heptanodiol-1,7. En este caso se procede disolviendo el prolongador de cadena, la diamina, hidrazina o dihidrazida, en mezcla de agua y alcohol, y agregan-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- do la solución al prepolímero disuelto en un disolvente orgánico. Como disolvente preferente se emplean los ésteres o cetonas. La cantidad de la mezcla de agua/alcohol (proporción 1:2 a 2:1) se relaciona con este disolvente como 1:4 a 4:1 aproximadamente.
5. En ambos modos de trabajo, naturalmente, también es posible proceder en forma inversa, es decir, agregar la solución o bien suspensión del prepolímero a la solución de la diamina, hidrazina o dihidrazida. La reacción de prolongación de cadena misma transcurre en todos los casos en fase homogénea, ya que al mezclar el prepolímero o el prolongador de cadena disuelto siempre se forman verdaderas soluciones.
10. En la reacción deberá evitarse en lo posible un exceso en grupos básicos. Las diaminas, hidrazinas o bishidrazidas se hacen reaccionar con el NCO-prepolímero, preferentemente, en una proporción de 0,8:1 a 1:1. En la forma usual se pueden emplear al mismo tiempo pequeñas proporciones de monoamina para la interrupción de cadena en la reacción de poliadición.
15. Las diaminas alifáticas empleadas como agente prolongador de cadena pueden contener grupos amino primarios o secundarios. Ejemplos de tales diaminas son, por ejemplo, piperazina, hexametildiamina, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, N-metil-bis-(3-aminopropil)-amina, 1,4- (6 1,3-)diamino-ciclohexano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano.
20. Diaminas preferentes son aquellas que contienen anillos de ciclohexano. También son bien adecuados
- 25.
- 30.



5. como agentes prolongadores de cadena la hidrazina y la N,N'-dimetilhidrazina, al igual que las bishidrazidas, tales como la hidrazida del ácido  $\beta$ -semicarbazido-propiónico, éster 3-semicarbazido-propil-carbazínico, dihidrazida de ácido adípico y dihidrazida de ácido glutárico. Con preferencia se emplea el semicarbazido-3-semicarbazidometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

10. Un prolongador de cadena especialmente preferente es una mezcla de hidrato de hidrazina y una diamina que contenga como mínimo un anillo de ciclohexano.

15. Para obtener productos con las propiedades hidrolíticas y mecánicas deseadas, o bien con el comportamiento con relación a los disolventes deseado, según la presente invención, es necesario que los diisocianatos y/o los agentes prolongadores de cadena, empleados en la formación del prepolímero, contengan como mínimo un 20 mol-%, preferentemente más de un 40 mol-% de partes cicloalifáticas.

20. Además de agua, las mezclas de disolventes, adecuadas para las poliuretánureas, contienen alcoholes, ésteres y cetonas, por ejemplo, metanol, etanol, propanoles y butanoles, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metilo, acetato de isopropilo, acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona. Con preferencia se emplean metanol, isopropanol, acetato de etilo y acetona.

25. No es necesario un disolvente de alto punto de ebullición, tal como por ejemplo, dimetilformamida, que en general se ha de agregar a las soluciones de poliuretano para lograr en la elaboración una buena formación de película, ya que el agua existente en la solución tie-

30.



ne la misma propiedad. Por lo tanto, los disolventes toxicológicamente dudosos, tales como dimetilformamida o hidrocarburos aromáticos, se pueden evitar durante todo el proceso de fabricación o bien elaboración de los productos de la presente invención.

5.

Las poliuretánureas, según la presente invención, se emplean para la obtención de láminas, revestimientos, recubrimientos y lacas. Su aplicación se puede efectuar como polvos, por ejemplo, según el procedimiento de calandrado en fusión, por lo general se emplean, sin embargo, como soluciones que, en la forma usual, pueden contener aditivos, tales como estabilizadores, agentes protectores contra el envejecimiento, absorbentes de rayos ultravioleta, agentes protectores contra la hidrólisis, pigmentos, colorantes y materiales de carga y que se aplican por ejemplo, por riego, espátula, brocha, cepillo, pulverización o rociado. Se aplican para la obtención de revestimientos sobre sustratos tales como cuero, cuero sintético, materiales sintéticos, tejidos y tricotados, para la obtención de lacas y revestimientos sobre madera, vidrio y metal y se pegan como láminas. Asimismo es posible una aplicación sobre soportes intermedios, por ejemplo, papel separador, efectuando la elaboración por el procedimiento de inversión.

10.

15.

20.

25.

Los ejemplos siguientes explican la invención. Donde no se indique lo contrario las indicaciones en porcentajes se refieren a partes en peso.

Ejemplo 1

30.

A) Se calienta un mol de un policarbonato-macrodiol de tetraetilenglicol, con un peso molecular de



5. 1778, con 2 moles de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano durante unas 5 horas a 90 - 100° C. Se obtiene entonces un NCO-prepolímero con un contenido de un 3,3 % de grupos NCO que, también a temperatura ambiente, está aún líquido.

10. B) Se mezclan 1000 partes del prepolímero obtenido bajo A), a 0 - 10° C, con 2186 partes de agua a una temperatura de 0 a 5° C y se agita hasta obtener una emulsión. Esta emulsión es estable y se puede almacenar a 0 a 10° C durante varios días sin que varíe su contenido en NCO. Para la obtención del elastómero de poliuretánrea se disuelven 93 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciclohexilmetano en 2186 partes de etanol y esta solución se vierte lentamente a la emulsión del prepolímero. Aún durante la adición de la solución de amina se forma una solución clara al 20 % que, después de aproximadamente 1 hora, ha alcanzado su viscosidad final de 8.000 cP.

15. Para la obtención de un recubrimiento textil se mezcla la solución con un colorante de pigmento y se aplica, a través de una pareja de rodillos, sobre un papel separador. Después de un breve secado a 100° C se aplica una 2ª capa sobre la que, sin secar, se oprime una banda textil asperizada. Después se evapora el disolvente a 100° C y se retira el papel separador. El material textil tiene ahora un recubrimiento de unos 60  $\mu$  de espesor que muestra un tacto agradablemente suave y elevada resistencia mecánica.

20. Ejemplo 2

25. Bajo este ejemplo se han resumido una serie de ensayos (tabla 1) que se efectuaron como indicado en

30.



el ejemplo 1. Las viscosidades de las soluciones se midieron en todos los ejemplos a 25° C con el viscosímetro VT 02 de la firma Gebrüder Haake - Berlín.

Tabla 1

5.

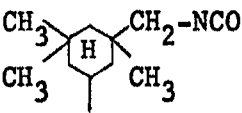
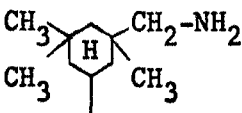
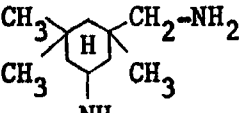
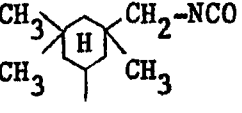
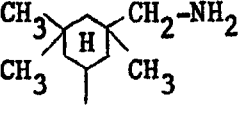
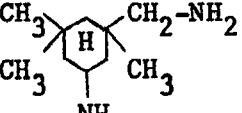
	Clase del macrodiol-policarbonato empleado	Diisocianato (s) Proporción NCO/OH	Diamina(s) Proporción NCO/NH
I.	Base: tetraetilenglicol; peso molecular medio 1780 aprox.	 NCO NCO:OH = 2:1	 NH <sub>2</sub> NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,95
II.	Como I.	como I.	Nonadecandiamina-1,12 NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,93
III.	como I.	como I.	H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> ·N <sub>2</sub> O NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,87
IV.	como I.	OCN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NCO NCO:OH = 2:1	 NH <sub>2</sub> NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,90
V.	como I.	 NCO NCO:OH = 2,3:1	 NH <sub>2</sub> NCO:NH <sub>2</sub> = 1:1
VI.	como I.	como V.	 NH <sub>2</sub> NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,80
VII	como I.	como V.	N <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,99



Tabla 1 (continuación)

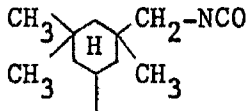
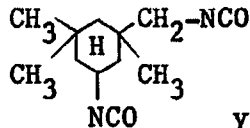
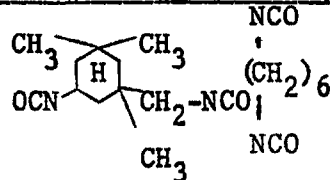
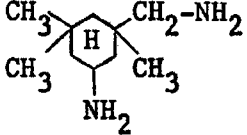
	Clase del macrodiol-policarbonato empleado	Diisocianato (s) Proporción NCO/OH	Diamina(s) Proporción NCO/NH
VIII	como I.	como V.	$H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,88
IX	como I.	como V.	$H_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH_2$ $H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ en proporción molar 1:1 NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,99
X	como I.	 NCO y OCN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NCO en proporción molar 1:1, NCO:OH = 2:1	$H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,90
XI	como I.	 NCO y OCN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NCO en proporción molar 3:1 NCO:OH = 2:1	$H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,90
XII	como I.	 NCO (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NCO en proporción molar 1:3, NCO:OH = 2:1	$H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,90
XIII	como I.	como XII	 NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,9



Tabla 1 (continuación)

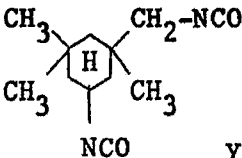
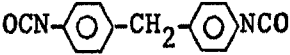
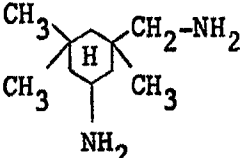
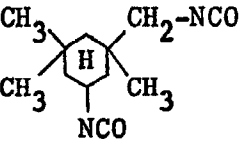
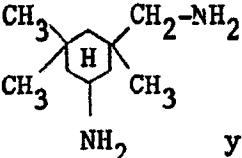
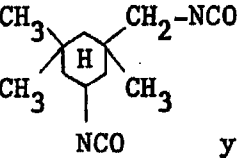
	Clase del macrodiol-policarbonato empleado	Diisocianato(s) Proporción NCO/OH FR	Diamina(s) Proporción NCO/NH
XIV	como I.	 <p>NCO y</p>  <p>en proporción molar 2:1, NCO:OH = 3:2</p>	$H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ $NCO:NH_2 = 1:0,9$
XV	como I.	como XIV	 <p>NH<sub>2</sub></p> <p>NCO:NH<sub>2</sub> = 1:0,9</p>
XVI	tetraetilen-glicolpolicarbonato con índice hidroxilo 121	 <p>NCO</p> <p>NCO:OH = 2:1</p>	 <p>NH<sub>2</sub> y</p> <p><math>H_2N-NH_2 \cdot H_2O</math>  proporción molar: 1:1  <math>NCO:NH_2 = 1:0,9</math></p>
XVII	como XVI	 <p>NCO y</p> <p>OCN-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NCO proporción molar 5:1  NCO/OH = 4,8:1</p>	$NH_2-NH_2 \cdot H_2O$ $NCO:NH_2 = 1:0,88$



Tabla 1 (continuación)

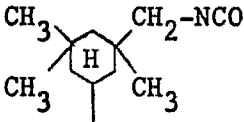

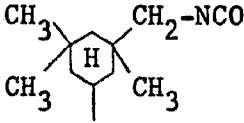
Clase del macrodiol-policarbonato empleado	Diisocianato(s) Proporción NCO/OH	Diamina(s) Proporción NCO/NH
XVIII como XVI	 <p>NCO y                      OCN-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NCO y                      O=C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NCO                        CO-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NCO                      proporción molar 2:1:                      1, NCO:OH = 2:1</p>	<p>NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O                      NCO:NH<sub>2</sub> = 1:0,9</p>
XIX como XVI	 <p>NCO y                      OCN-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NCO                      proporción molar 1:1                      NCO:OH = 2:1</p>	<p>NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O                      y                      HN(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>                      proporción molar 10:1                      NCO:NH<sub>2</sub> = 1:1</p>



Tabla 1 (continuación)

	Disolvente	Propiedades de la solución elastómera	Empleo preferente de los elastómeros de poliuretánúrea
I	etanol/agua 1:1	contenido en materia <u>s</u> ólida 20%; viscosidad: 7000 cP; incoloro, claro	recubrimiento de textiles
II	como I.	contenido en materia <u>s</u> ólida 20%, viscosidad: 3000 cP, incoloro,	capa adhesiva blanda para recubrimientos textiles
III	como I.	contenido en materia <u>s</u> ólida 50%, viscosidad: 40.000 cP, incoloro, claro	lacapara materiales sintéticos con especial estabilidad a la luz
IV	etanol/agua 1,5:1	contenido en materia <u>s</u> ólida 25%, viscosidad: 25.000 cP, incoloro, claro	láminas elásticas estables a la luz y a los agentes atmosféricos
V	etanol/agua 1:1	contenido en materia <u>s</u> ólida 20%, viscosidad: 100.000 cP, incoloro, claro	recubrimiento de papel
VI	etanol/agua 1,4:1	contenido en materia <u>s</u> ólida 32%; viscosidad: 30.000 cP; incoloro, claro	recubrimiento de papel
VII	etanol/agua 1:2	contenido en materia <u>s</u> ólida 30%, viscosidad: 10.000 cP; incoloro, claro	para recubrimientos muy suaves e imprimación de cuero
VIII	etanol/agua 1:1	contenido en materia <u>s</u> ólida 51%, viscosidad: 60.000 cP, incoloro, claro	para lacas cochurables con resinas de formaldehido
IX	etanol/agua 1:1	contenido en materia <u>s</u> ólida 30%, viscosidad: 25.000 cP, incoloro,	como VIII
X	etanol/agua 1:1	contenido en materia <u>s</u> ólida 30%, viscosidad: 9.000 cP, incoloro, claro	recubrimientos de tejidos de poliamida



Tabla 1 (continuación)

	Disolvente	Propiedades de la solución elastómera	Empleo preferente de los elastómeros de poliuretánúrea
XI	etanol/agua 1:1	contenido en materia sólida 30%, viscosidad: 15.000 cP, incoloro, claro	recubrimiento blando de textiles
XII	etanol/agua 1:1	contenido en materia sólida 20%, viscosidad: 20.000 cP, incoloro, claro	recubrimientos extremadamente blandos de textiles (estables a la luz)
XIII	isopropanol/agua 1:1	contenido en materia sólida 15%, viscosidad: 1.000 cP; incoloro,	recubrimientos muy blandos de textiles
XIV	isopropanol/agua 1:1	contenido en materia sólida 30%, viscosidad: 5.000 cP, incoloro, claro	aprestos de cuero
XV	isopropanol/agua 1:1	contenido en materia sólida 30%, viscosidad: 15.000 cP; incoloro, claro	aprestos de cuero
XVI	etanol/agua 1:1	contenido en materia sólida 33%, viscosidad: 5000 cP, incoloro, claro	lacado de materiales sintéticos
XVII	etanol/agua 1:1	contenido en materia sólida 20%	pasta untable para recubrimientos textiles
XVIII	etanol/agua 1:1	contenido en materia sólida 25%	pasta untable para recubrimientos textiles
XIX	etanol/agua 1:1	contenido en materia sólida 30%, viscosidad: 5.000 cP, claro, incoloro	aplicación para lacas reticuladas y recubrimientos con un 5 % en peso de $\begin{array}{c} \text{O-CO-NH-CH}_2\text{-OCH}_3 \\   \\ (\text{CH}_2)_4 \\   \\ \text{O-CO-NH-CH}_2\text{-OCH}_3 \end{array}$



Ejemplo 3

5. A) Se mezcla un mol de un macrodiol-policarbo  
nato anhidro de tri- y tetraetilenglicol en proporción mo-  
lar 1:1 con el índice hidroxilo 92 y un peso molecular me-  
dio de unos 1220, con un mol de hexametildiisocianato y  
1 mol de 1-isocianato-3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilci-  
clohexano y, sin disolvente, se agita a unos 100° C duran-  
te 3 horas. La determinación del NCO da un contenido de un  
5,1 % de NCO. El prepolímero es, a temperatura ambiente,  
10. un líquido altamente viscoso.

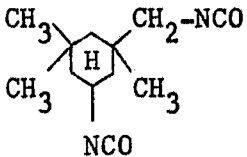
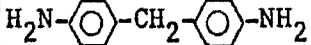
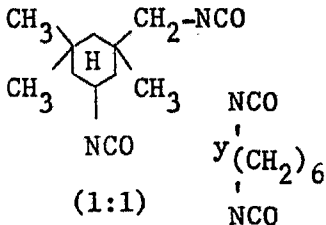
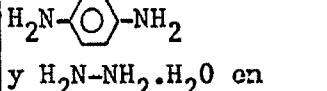
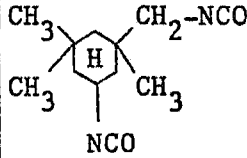
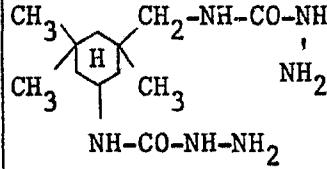
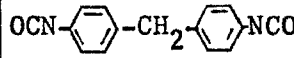
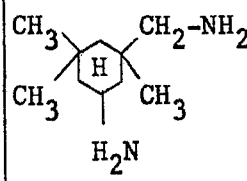
B) Se disuelven 2000 partes del prepolímero  
obtenido según A) en 1250 partes de acetato de etilo y,  
bajo buena agitación, se mezcla a 10° C con la solución  
de 107 partes de 4,4'-diaminodiciclohexilmetano y 26 par-  
tes de hidrato de hidrazina en una mezcla de 1250 partes  
15. de agua y 2500 partes de etanol. Se forma, en reacción exo-  
térmica, una solución clara de un elastómero con una visco-  
sidad de 20.000 cP. La temperatura sube durante la reacción  
a 25° C. La solución se aplica sobre placas de vidrio y se  
20. seca durante 5 minutos a 120° C. Se obtiene una laca inco-  
lora brillante que, después de una exposición durante 600  
horas con una lámpara ultravioleta, sigue invariable.

Ejemplo 4

25. La obtención de ulteriores elastómeros de po-  
liuretánrea se ha resumido en la tabla 2. En todos los  
casos se procede como se ha indicado en el ejemplo 3.



Tabla 2

	Macrodiol-policarbonato	Diisocianato(s) proporción NCO/OH	Diamina(s) proporción NCO/NH <sub>2</sub>
I	policarbonato de octaetilenglicol y hexandiol-1,6 en proporción molar 1:3,4 con índice OH 76,4	 NCO:OH = 2:1	 NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,90
II	policarbonato de tetraetilenglicol y hexandiol-1,6 en proporción molar 5:2 con índice hidroxilo 90,4	 NCO:OH = 2:1	 proporción molar 1:1 NCO:NH <sub>2</sub> = 2:1
III	policarbonato de tetraetilenglicol con índice hidroxilo 63	 NCO:OH = 2:1	 NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,90
IV	como III.	 NCO:OH = 2:1	 NCO:NH <sub>2</sub> = 1:0,85

414334



Tabla 2 (continuación)

	Disolvente	Propiedades de la solución elastómera	Empleo preferente
I	agua/acetato de etilo/etanol 1:2:3	contenido en materia sólida: 30 %, viscosidad: 70.000 cP	recubrimiento textil, especialmente adecuado como acabado
II	agua/etanol/acetato de etilo 1:2:1	contenido en materia sólida: 20 %, viscosidad: 50.000 cP	recubrimiento textil
III	agua/isopropanol/acetato de etilo 2:1:1	contenido en materia sólida: 25 %, viscosidad: 30.000 cP	laca cochurable y recubrimiento textil con muy buena estabilidad a la luz
IV	agua/etanol/metiletilcetona 1:2:2	contenido en materia sólida: 25 %, viscosidad: 30.000 cP	recubrimiento de alto alargamiento

Ejemplo 5

5. A) De un mol de un tetraetilenglicol-policarbonato con el índice hidroxilo 28 y un peso molecular medio de 4000 se obtiene con 2 moles de difenilmetano-4,4'-diisocianato, por calentamiento durante 2 horas de los componentes a 70° C, un prepolímero que contiene grupos NCO con un contenido en grupos NCO de un 1,86 % que, bajo calor, se disuelve en un 50 % en metiletilcetona.

10. B) 900 partes de la solución del prepolímero obtenido según A) se enfrían a 0 a 10° C y lentamente se vierte entonces en una solución, enfriada a la misma temperatura, de 15 partes de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano y 0,4 partes de dimetilamina en la mezcla de 450 partes de agua y 180 partes de isopropanol. Se for-



ma una solución viscosa clara (viscosidad 28.000 cP). Un recubrimiento textil, que se obtiene con esta solución, es absolutamente estable contra el percloroetileno.

Ejemplo 6

5. Se deshidrataron 496 partes de un policarbonato de trietilenglicol, con un índice OH de 226, en vacío (12 mm Hg) a 80 a 100° C y se mezcló con 444 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano. La reacción se terminó cuando el contenido en NCO quedó pcco
10. por debajo del valor 8,95 %.
- Después de enfriar a temperatura ambiente era el prepolímero una masa viscosa, pero que aún se podía agitar. En ésta se introdujeron bajo fuerte agitación 800 partes de agua formándose una mezcla turbia de baja viscosidad.
15. A esta se agregó, en forma continuada, pero no muy rápida, bajo fuerte agitación, una solución preparada de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano en 945 partes de etanol y 200 partes de i-butanol. Hacia finales de la adición aumentó fuertemente la viscosidad y se paró la
20. ulterior adición de la solución de amina al alcanzarse una viscosidad de unos 25.000 cP.
- La solución terminada se aplicó sobre un soporte separador (unos 0,3 mm de espesor) y suministró, después de evaporar el disolvente, una película clara,
25. dura e incolora.
- Sustituyendo el 1-butanol por etanol se presenta, después de la evaporación de la parte alcohólica del disolvente, un enturbiamiento de la película que conduce hasta un aspecto blanco-lechoso. Al seguir evaporándose el agua desaparece el enturbiamiento y la película
- 30.



se vuelve de nuevo clara.

Ejemplo 7

5. A) Se deshidrataron 1400 partes de un policarbonato de trietilenglicol con un índice OH de 80 en vacío (12 mm Hg) a 80 a 100° C y se mezclaron con 252 partes de 1,6-diisocianatohexano. La formación del prepolímero se consideró terminada cuando el contenido en NCO quedó ligeramente por debajo de un valor de 2,54 %. Se diluyó la masa de reacción viscosa con 420 partes de acetato de etilo.

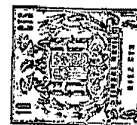
10. A 50 partes de hidrato de hidrazina se agregaron lentamente en 1680 partes de isopropanol 111 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano. La solución terminada se diluyó con 1680 partes de agua y lentamente se agregó la solución del prepolímero bajo buena agitación.

15. Hacia finales de la adición subió fuertemente la viscosidad y la adición de la solución de amina se paró al alcanzarse una viscosidad de unos 30.000 cP.

20. La solución terminada se aplicó sobre un soporte separador (unos 0,3 mm de espesor) y suministró, después de evaporarse el disolvente, una película blanda, clara e incolora.

25. B) Se agitaron 100 partes de la solución obtenida como arriba con 1,5 partes de un producto de reacción de butandiol-1,3, metoximetilisocianato y 0,3 partes de ácido maléico y en igual forma se elaboró a una película. Calentando la película secada durante 40 - 60 segundos a 130 - 150° C ésta es, después de este tratamiento, totalmente estable contra el alcohol acuoso así como el agua y el alcohol.

30. C) Con la solución obtenida según B se recu-



brió un material textil de la forma siguiente:

- Se mezclaron 100 partes de la solución con 1,5 - 3 partes de una pasta al 50 % que se había obtenido por frotación de un pigmento modificado de acetobutirato de celulosa, usual en el mercado, en metiletiletona, y en un espesor de aplicación en húmedo de 100  $\mu$  se aplicó sobre un papel de separación. Después de evaporar el disolvente se aplicó, asimismo en un espesor en húmedo de 100  $\mu$ , una segunda capa y el tejido textil, que se había asperizado unilateralmente en forma mecánica, se colocó con el lado áspero sobre la aplicación aún húmeda y pasando a través de la tabla de unos cilindros de 0,5 a 1 mm se comprimió en forma igualada. Después de evaporar el disolvente se sometió todo el conjunto durante 40 - 60 segundos a una temperatura de 130 - 150° C y a continuación se separó el tejido revestido del papel soporte, que se puede volver a emplear.

También son posibles las siguientes variantes del procedimiento:

1. Ya después de la aplicación de la primera capa se somete ésta a un choque de calor (40 - 60 seg. a 130 - 150° C).
- 2.- Como segunda capa se emplea una solución pigmentada según B).
3. El único, o en la variante 1<sup>a</sup> en segundo, choque de calor (40 - 60 seg. a 130 - 150°) se puede efectuar también después de la separación del material textil recubierto del papel soporte separador.

#### Ejemplo 8

- Se deshidrataron 1680 partes de un policarbo-



- nato de trietilenglicol con un índice OH de 66,6 a 80 - 100° C en vacío y se mezclaron con 444 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano. La formación del prepolímero se consideró terminada cuando el contenido en NCO quedó ligeramente por debajo de un 3,92 %.
5. Se diluyó la masa de reacción viscosa con 930 partes de acetona, Se disolvieron 210 partes de 4,4'-diaminodieciclohexilmetano en 1400 partes de agua y 2300 partes de acetona y en forma continuada, pero no demasiado rápida, se agregó a la solución acetónica del prepolímero. Hacia finales de la adición subió fuertemente la viscosidad y la adición de la solución de amina se suspendió después de alcanzarse una viscosidad de 45.000 cP.
- 10.

15. La solución terminada se aplicó sobre un soporte separador (espesor de unos 0,3 mm) y suministró, después de evaporar el disolvente, una película blanda, clara, incolora que es excelentemente estable contra las influencias de la luz y la hidrólisis.

#### Ejemplo 9

20. Se deshidrataron 1.940 partes de un policarbonato de trietilenglicol con un índice OH de 56,8 en vacío (12 mm Hg) a 80 - 100° C y se mezclaron con 444 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano. La formación del prepolímero se consideró terminada cuando el contenido en NCO quedó ligeramente por debajo de un 3,53 %.
25. Una solución de 210 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetildieciclohexilmetano en 1.410 partes de agua y 3.240 partes de alcohol etílico se agregó en una sola vez a la masa de prepolímero viscosa a temperatura ambiente. Aquí comenzó a reaccionar el prepolímero según aumenta la disolución
- 30.



con la diamina. Después de haberse obtenido una mezcla homogénea ascendió la viscosidad de la solución a 850 cP.

Ejemplo 10

5. Se deshidrataron 2.685 partes de un policarbonato de trietilenglicol con un índice OH de 41,8 en vacío (12 mm Hg) y se mezclaron con 444 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano. La formación del prepolímero se consideró completada cuando el contenido en NCO quedó ligeramente por debajo de un 2,69 %. Se diluyó la masa de reacción viscosa con 1520 partes de acetato de etilo y se agitó con 3 partes de butilamina en el plazo de 15 minutos. A esta solución se le agregó, en el plazo de unos 10 minutos, una solución de 152 partes de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano en 3040 partes de agua y 3040 partes de isopropanol. Después de seguir agitando durante 30 minutos la viscosidad se mantuvo constante y ascendió a 10.000 cP.

10. La solución terminada se aplicó con un soporte de separación (unos 0,3 mm de espesor) y suministró, después de evaporar el disolvente y separar del soporte de separación, una película muy blanda, clara, incolora.

Ejemplo 11

15. Se deshidrataron 1.015 partes de un policarbonato de trietilenglicol con un índice OH de 110,4 en vacío (12 mm Hg) a 80 - 100° C y se mezclaron con 666 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano. La formación del prepolímero se consideró terminada al quedar el contenido en NCO ligeramente por debajo del valor 10,0 %. Se diluyó la masa de reacción viscosa con 920 partes de acetato de etilo. Se disolvieron 304 par



5. tes de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano en 1860 partes de agua y 3360 partes de isopropanol y en el plazo de 30 a 60 minutos se agregó a la solución bien agitada y enfriada de prepolímero. Hacia final de la adición subió fuertemente la viscosidad y la alimentación de la solución de amina se paró después de alcanzarse una viscosidad de unos 30.000 cP.

10. Se aplicó la solución terminada sobre un soporte separador (unos 0,3 mm de espesor) y suministró, después de evaporar el disolvente, una película muy dura, clara y altamente brillante que es excelentemente estable a las influencias de la luz e hidrólisis. La solución es también adecuada, después de diluir en una mezcla de H<sub>2</sub>O/alcohol (1:2) a una viscosidad de unos 1.000 cP, para la aplicación de un acabado según métodos que pertenecen al actual estado de la técnica (pulverización, espátula, rodillos, estampación, etc.). Aquí es suficiente una aplicación de 5  $\mu$  de sustancia activa para ligar un tacto liso, seco también sobre un sustrato muy blando (cuero revestido, textiles o vellones).

25. Ulteriores ejemplos figuran en la tabla 3. Para la obtención de los números 2, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 17 y 18 se procedió como en el ejemplo 7; para la obtención de los números 1, 4, 6, 7, 13 y 16, como en el ejemplo 9.





Tabla 3

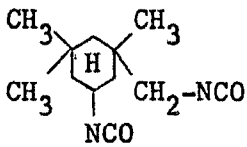
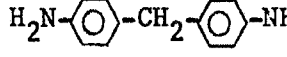
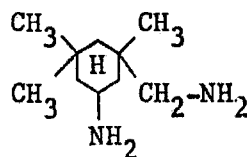
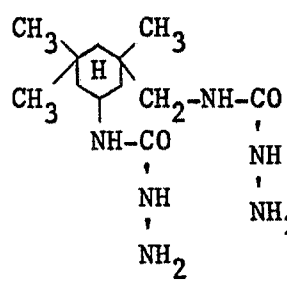
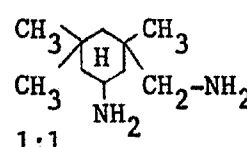
Clase del macrodiol-policarbonato empleado	Diisocianato(s) proporción NCO/OH	Diamina(s) proporción NCO/NH <sub>2</sub>
1. Base: trietilen glicol peso molecular: 500	 2:1	$H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ 1:1
2. como 1. peso molecular: 1020	como 1. 2:1	como 1. 1:1
3. como 1. peso molecular: 1180	como 1. 2 : 1	 1 : 1
4. como 1. peso molecular: 1440	como 1. 2 : 1	 1:1
5. como 1. peso molecular: 1440	OCN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NCO 1,5 : 1	 1 : 0,9
6. como 1. peso molecular: 1440	como 1. 2 : 1	$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ 1 : 1
7. como 1. peso molecular: 1440	como 1.	$H_2N-(CH_2)_2-NH_2$ 1 : 1
8. como 1. peso molecular: 1440	OCN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NCO 2 : 1	 1:1



Tabla 3 (continuación)

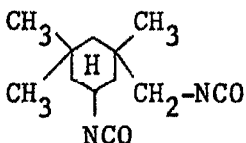
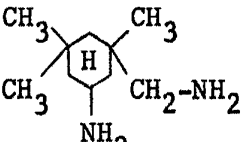
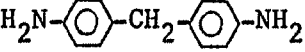
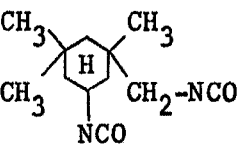
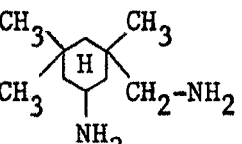
Clase del macrodiol-policarbonato empleado	Diisocianato(s) proporción NCO/OH	Diamina(s) proporción NCO/NH <sub>2</sub>
9. como 1. peso molecular: 1440	como 8. 2 : 1	como 8. + H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (proporción 9:1) 1:1
10. como 1. peso molecular: 1440	 + OCN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NCO 2:1 (prop. 1:1)	H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O 1:1
11. como 1. peso molecular: 1690	como 1. 2 : 1	 1:1
12. como 1. peso molecular: 1690	como 1. 2 : 1	 + (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH (proporción 99:1) 1 : 0,99
13. como 1. peso molecular: 1690	como 1. 2 : 1	H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O 1 : 0,98
14. como 1. peso molecular: 1690	como 1. 2 : 1	H <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NH <sub>2</sub> 1 : 1
15. como 1. peso molecular: 1690	 + OCN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NCO (proporción 1:1) 2:1	 + H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O (proporción 1:1) 1 : 0,95



Tabla 3 (continuación)

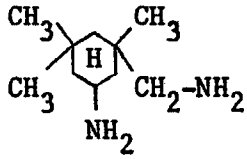
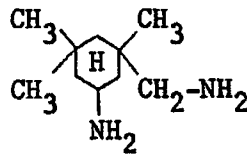
Clase del macrodiol-policarbonato empleado	Diisocianato(s) proporción NCO/OH	Diamina(s) proporción NCO/NH <sub>2</sub>
16. como 1. peso molecular: 1940	como 1. 2,5 : 1	 1 : 0,95
17. como 1. peso molecular: 2685	como 1. 2 : 1	como 16. † CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub> (proporción 99:1) 1 : 0,9
18. como 1. peso molecular: 2685	como 1. 2 : 1	 † H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O (proporción 9:1) 1 : 0,96

Tabla 3 (continuación)

Disolvente	Propiedades de la solución elastómera	Empleo preferente de los elastómeros de poliuretánrea
1. H <sub>2</sub> O 50 etanol 40 i-butanol 10	contenido en materia sólida: 40 %, incoloro, ligeramente turbio	acabado para recubrimiento textil
2. H <sub>2</sub> O 40 etanol 10 acetona 50	contenido en materia sólida: 35 %, solución clara poco viscosa	acabado para recubrimiento textil
3. H <sub>2</sub> O 40 isopropanol 50, éster acético 10	contenido en materia sólida: 30 %, solución ligeramente turbia η : 30.000 cP	recubrimiento textil duro, lacado de material sintético y goma



Tabla 3 (continuación)

Disolvente	Propiedades de la solución elastómera	Empleo preferente de los elastómeros de poliuretánrea
4. H <sub>2</sub> O 30 etanol 70	contenido en materia sólida: 30 %, solución clara	capa de cobertura para recubrimiento textil
5. H <sub>2</sub> O 45 isopropanol 45, éster acético 10	contenido en materia sólida: 30 %, solución clara altamente viscosa	capa adhesiva blanda para recubrimiento textil
6. H <sub>2</sub> O 46 etanol 41 i-butanol 13	contenido en materia sólida: 44 % $\eta$ : 6000 cP solución clara	láminas elásticas estables a los agentes atmosféricos
7. H <sub>2</sub> O 50 etanol 40 i-butanol 10	contenido en materia sólida: 50 %, solución clara : 6.000 cP	capa adhesiva blanda para recubrimiento textil
8. H <sub>2</sub> O 45 isopropanol 40, éster acético 10	contenido en materia sólida 30 %, solución clara altamente viscosa	recubrimiento textil recubrimiento de papel
9. H <sub>2</sub> O 40 isopropanol 40, éster acético 20	contenido en materia sólida 30 %, la solución gelifica al reposar	lacados de metales
10. H <sub>2</sub> O 40 etanol 35, i-butanol 15, éster acético 10	contenido en materia sólida 50 %, solución clara incolora	laca para materiales sintéticos
11. H <sub>2</sub> O 35 etanol 15, isopropanol 35, metil-etilcetona 15	contenido en materia sólida: 40 %. Solución ligeramente turbia $\eta$ : 7.000 cP	recubrimiento textil blando
12. H <sub>2</sub> O 42 isopropanol 44, éster acético 14	contenido en materia sólida: 28,5. Solución ligeramente turbia $\eta$ : 13000 cP	recubrimiento textil blando



Tabla 3 (continuación)

Disolvente	Propiedades de la solución elastómera	Empleo preferente de los elastómeros de poliuretánúrea
13. H <sub>2</sub> O 40, etanol 35, i-butanol 15	contenido en materia sólida: 43 %. Solución clara $\eta$ : 1500 cP	capa adhesiva para recubrimiento textil blando
14. H <sub>2</sub> O 40, etanol 35, i-butanol 15, éster acético 10	contenido en materia sólida: 50 % $\eta$ : 45000 cP	lámina elástica altamente sólida a la luz
15. H <sub>2</sub> O 35, isopropanol 35, éster acético 30	contenido en materia sólida: 30 %. Solución clara incolora $\eta$ : 22000 cP	recubrimiento textil altamente estable a la luz
16. H <sub>2</sub> O 30, etanol 70	contenido en materia sólida: 50 %. Solución ligeramente turbia $\eta$ : 40.000 cP	recubrimiento textil altamente estable a la hidrólisis
17. H <sub>2</sub> O 40, isopropanol 40, éster acético 20	contenido en materia sólida: 30 %. Solución clara $\eta$ : 10.000 cP	capa adhesiva para recubrimiento textil muy blando
18. H <sub>2</sub> O 40, isopropanol 35, éster acético 25	contenido en materia sólida: 30 % $\eta$ : 35.000 cP	recubrimiento textil muy blando, estable a la luz

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 se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud

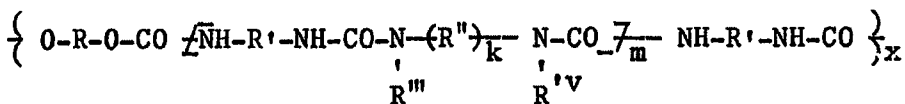


de Patente, presentada en Alemania, con fecha 4 de mayo de 1972, bajo el número P 22 21 751.2; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS DE POLIURETANUREA; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

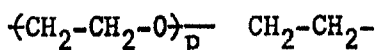
1.- Procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretánúrea, de fórmula



en la que R significa la agrupación  $\left[ \text{A-O-C-O} \right]_n^{\text{A}}$  donde,

en un 40 a 100 %, preferentemente en un 60 a 100 % en peso, A significa

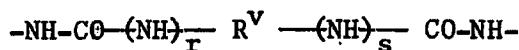
15.



y en un 0 a 60 % en peso, preferentemente un 0 a 40 % en peso significa  $\left( \text{CH}_2 \right)_q$  y en la que  $p = 2 - 7$ ;  $q = 6, 7$ ;

20.

$n = 2 - 40$ ,  $R'$  significa un resto bivalente  $C_6\text{-}C_{14}$ -aromático,  $C_4\text{-}C_{18}$ -alifático ó  $C_5\text{-}C_{20}$ -cicloalifático,  $R''$  significa un resto bivalente, en caso dado conteniendo nitrógeno como heteroátomo,  $C_6\text{-}C_{14}$ -aromático,  $C_4\text{-}C_{18}$ -alifático ó  $C_5\text{-}C_{20}$ -cicloalifático o un grupo



$R^v$  significa un resto  $C_1\text{-}C_{10}$ -alifático ó  $C_5\text{-}C_{20}$ -cicloalifático,  $r = 0, 1$ ;  $s = 0, 1$ ,  $R'''$  significa H ó un resto  $C_1\text{-}$

kg



- $C_6$ -alifático,  $R^{IV}$  significa H ó un resto  $C_1-C_6$ -alifático y  $k = 0, 1$ ;  $m = 0 - 4$ ;  $x = 5 - 200$ , siendo como mínimo 20 mol-%, preferentemente como mínimo 40 mol-% de  $R'$  y/o  $R''$  restos cicloalifáticos a partir de prepolímeros con grupos NCO en posición final a base de dihidroxipolicarbonatos, en caso dado adicionalmente prolongadores de cadena conteniendo diisocianatos monómeros y grupos amino, caracterizado porque dihidroxipolicarbonatos del peso molecular 500 - 6000, que se obtuvieron de una mezcla de diol de 40 - 100 % en peso, preferentemente 60 - 100 % en peso, de polietilenglicoles y 0 - 60 % en peso, preferentemente 0 - 40 % en peso de hexanodiol-1,6 y/o heptanodiol-1,7 y derivados de ácido carboxílico, se hacen reaccionar con diisocianatos a un prepolímero con un contenido en NCO entre 1,0 y 10,0 % en peso y el prepolímero, en caso dado disuelto en un disolvente orgánico inerte o suspendido en agua, se hace reaccionar con diaminas, hidrazinas, dihidrazinas o semicarbazidas, preferentemente disueltas en alcohol (en caso dado acuoso) en una proporción molar de H activo/NCO entre 0,8:1 y 1:1 bajo prolongación de cadena, en fase homogénea, siendo como mínimo un 20 mol-%, preferentemente como mínimo un 40 mol-% del diisocianato y/o del prolongador de cadena de naturaleza cicloalifática.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el prepolímero se prepara en fusión o en un disolvente orgánico inerte libre de agua.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción de prolongación de cadena se efectúa a  $-20$  a  $+40^\circ C$ , preferentemente entre  $0$  y  $+30^\circ C$ .
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

*109*



5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en todas las etapas del procedimiento, además de agua, solo se emplean disolventes tóxicológicamente aceptables, tales como alcoholes  $C_1-C_{16}$ , ésteres y cetonas.

5.- Procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretánúrea, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31/10/1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MONTE  
p. p. Firmados L. Gueta Fernández