



F. e. 4-6-75

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.: C08G

Le A 14 395-Spa.

415369

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLVOS DE POLIUREA
TERMOPLASTICOS.

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

Ya se conoce el transformar los poliuretanos,
con grupos iónicos en la molécula, en dispersiones acu-
sas. Según la patente belga 653.223 se pueden sintetizar
poliuretanos iónicos de poliisocianatos orgánicos y com-
puestos con dos átomos de hidrógeno reactivos, como mi-
5.

415369

- 2 -



5. nimo, empleando simultáneamente compuestos que, además de como mínimo un grupo NCO, o como mínimo un átomo de hidrógeno reactivo, contienen como mínimo un grupo salino o un grupo capacitado para la formación de sal. Para la obtención de una dispersión se parte, según una forma de ejecución preferente de este procedimiento, de una solución de un poliuretano iónico, así constituido, en un disolvente orgánico adecuado y éste se sustituye por agua.

10. En la sintetización del poliuretano se distinguen, según la proporción de los grupos isocianato con relación a los átomos de hidrógeno reactivos, tres posibilidades:

1. grupos NCO en defecto
2. equivalencia
15. 3. grupos NCO en exceso.

20. Al transformar en una dispersión acuosa no se presentan en los casos 1 y 2 ulteriores reacciones químicas con el agua. Solo en el caso 2 es posible una máxima longitud de cadena. Como, sin embargo, solo los poliuretanos de alto peso molecular constituidos principalmente en forma lineal son suficientemente solubles en disolventes orgánicos, esta máxima longitud de cadena solo se puede lograr cuando se eliminan ampliamente las reacciones de reticulación. Las partículas de latex según 1 y 2 se disuelven, por ejemplo, en dimetilformamida.

25. Distintas son las condiciones en el caso 3. Los grupos NCO en exceso reaccionan con agua bajo prolongación de cadena y ramificación de las moléculas y las partículas de latex pueden, en su mayor parte, ser insolubles en dimetilformamida. Este procedimiento tiene al-

30.



- gunas importantes desventajas y conduce en la mayoría de los casos a la formación de grumos en el preparado. La desventaja principal es que un latex formado primariamente con el tiempo se modifica en gran escala. Así, un latex
5. inicialmente líquido, de partícula fina, se puede agrumar totalmente después de algunas horas o también sin embargo solo después de algunos días, o transformarse en un estado parecido al requesón. Otra desventaja es que se necesitan cantidades relativamente grandes de agua para poder obtener
10. un latex. Además, la reproductibilidad es muy mala.
- Según las enseñanzas de la publicación de solicitud de patente alemana DAS 1.282.962 se conoce la obtención de dispersiones redispersables, sedimentadoras, de productos de poliadición, que llevan grupos úrea reticulados, de poliuretanos de NCO iónicamente modificados y poli-
15. amidas mezclando los poliuretanos y/o poliúreas, con grupos iónicos y grupos isocianato libres, con triaminas o poliaminas en presencia de agua. Si se intenta transferir este modo de trabajo a las diaminas secundarias o también
20. primarias se obtiene, cuando los grupos NCO están en defecto (véase 1) y al trabajar en equivalencia (véase 2), siempre una formación de grumos mas o menos rápida, de esponjamiento o de formación de requesón. Suspensiones o dispersiones nunca se lograron obtener.
25. Sorprendentemente se ha descubierto que en la reacción de poliuretanos y/o poliúreas, conteniendo tanto grupos iónicos como también grupos isocianato libres, con diaminas o bis-hidrazidas de ácido dicarboxílico en defecto estequiométrico, en presencia de agua, se obtienen sus-
30. pensiones acuosas, sedimentables, redispersables de polvos



de poliúrea que no están reticuladas y son termoplásticas.

- Es sorprendente que la reacción de prepolímeros de NCO con los mencionados agentes prolongadores de cadena, especialmente con diaminas, conduzca a productos termoplásticos sin reticular, máxime cuando es conocido que los grupos de úrea formados siguen reaccionando inmediatamente con los grupos isocianato a grupos biuret bajo ramificación y finalmente reticulación (véase Kunststoffe 55, 249 - 253 (1965); Makromolekulare Chemie 101, 337 - 366 (1967) Journal Cellular Plastics 4, 262 - 275 (1968), debiendo en especial contarse con una reacción de estas, al emplear diaminas en cantidades estequiométricamente en defecto. Así se forman en los sistemas monofásicos, bajo estas condiciones, también elastómeros reticulados. La formación de poliuretano poliúreas termoplásticas se presenta, en contra de los prejuicios existentes, justamente bajo las condiciones con las cuales el especialista menos lo habría de esperar.

- Además, se ha de considerar como extraordinariamente sorprendente que tales suspensiones de poliuretanoúrea termoplásticas, una vez sedimentadas, en cualquier momento se pueden volver a redispersar de nuevo en forma muy sencilla. Según las experiencias hasta ahora tenidas hubiese sido de esperar que las suspensiones de los productos de poliadición de isocianato termoplástico, modificados iónicamente, después de la sedimentación coalescieran en forma irreversible, tal y como se describe por ejemplo en DOS 1.694.129.

- Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de polvos de



5. poliúrea termoplásticos que tienen un diámetro medio de partícula de 10 - 1.000 μ , por reacción de poliuretanos que tienen grupos isocianato y grupos iónicos y/o poliúreas con agentes prolongadores de cadena en presencia de agua, caracterizados porque
10. a) el contenido de grupos iónicos en los poliuretanos y/o poliúreas a emplear está dimensionado de manera que los productos del procedimiento muestren un contenido en grupos iónicos de 0,01 - 0,15 miliequivalentes por gramo,
- b) como agentes prolongadores de cadena se emplean diaminas primarias y/o secundarias con grupos amino alifáticamente enlazados y/o bis-hidrazidas de ácido dicarboxílico y
15. c) la proporción NH/NCO en la reacción de prolongación de cadena asciende a 0,1 - 0,95.

Objeto de la presente invención son, además, polvos de poliúrea termoplásticos caracterizados por

20. a) un diámetro de partícula medio de 10 - 1.000 μ
- b) un margen de fusión que se encuentra entre 100° C y 180° C
- c) un contenido en grupos úrea y, en caso dado, uretano de un 8 - 30 % en peso y
25. d) un contenido en grupos iónicos de 0,01 - 0,15 miliequivalentes por gramo.

30. Según una forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención se prepara primeramente una solución en disolventes orgánicos del poliuretano o bien poliúrea que contiene tanto grupos isocianato como también grupos iónicos, esta solución se reúne con una so-



lución acuosa del prolongador de cadena y finalmente se retira, preferentemente destilativamente, el disolvente orgánico. De esta manera se obtienen los polvos de poliúrea según la presente invención en forma de una dispersión acuosa sedimentante.

5.

Una ventaja especial de esta forma de ejecución consiste en que no se depende de un agitador rápido, sino que la reunión de NCO-prepolímero con el agente prolongador de cadena se pueden realizar mediante una simple agitación conjunta a bajas revoluciones.

10.

En los poliuretanos o bien poliúreas a emplear en el procedimiento de la presente invención, que tienen tanto grupos isocianato libres como también grupos iónicos se trata de los NCO-prepolímeros iónicos conocidos por la obtención de dispersiones de poliuretano libres de emulsionante. Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención aquellos NCO-prepolímeros que

a) tienen un peso molecular medio de 300 a 25.000, especialmente 800 a 15.000, muy especialmente de 2.000 a 7.000 y

15.

20.

b) un contenido tal en grupos iónicos que corresponda a un contenido en grupos iónicos en el producto del procedimiento de cadena prolongada de 0,01 - 0,15, preferentemente 0,02 - 0,1 miliequivalentes por gramo.

25.

Las propiedades de los polvos de poliúrea según la presente invención se pueden variar en forma dirigida mediante medidas adecuadas. Esto vale especialmente para la dureza y tamaño de las partículas.

30.

La primera posibilidad para la influenciación se encuentra en la constitución del producto de adición



5. previa iónico que contiene grupos isocianato. Esto se efectúa según procedimientos conocidos (patente belga 563.223 y 730.543) empleando los productos de partida mencionados en esta patente, de manera que en este lugar se puede prescindir de una nueva enumeración de los mismos. Además, como sustancias de mayor peso molecular con átomos de hidrógeno reactivos entran también en consideración los compuestos que llevan grupos amino, tal y como se describen en las patentes francesas 1.361.810 y 1.300.981, en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.122.254 y en la patente US 2.888.439.

10. El tamaño de las partículas se influencia decisivamente por el contenido en grupos iónicos en el producto previo, cuya dureza se determina por la clase de los poliisocianatos y de los compuestos con átomos de hidrógeno reactivos. Si se emplean estos compuestos con pesos moleculares bajos hasta unos 500, entonces se obtienen productos mas duros, empleando exclusivamente productos de mayor peso molecular hasta unos 10.000, entonces se obtienen productos mas blandos. Entre estos extremos son posibles todas las proporciones de mezcla. Como en la formación de los productos de adición previos, lo que en caso dado se realiza en disolventes, se trabaja con excesos de isocianato relativamente grandes - la proporción molar de los grupos NCO con relación a los átomos de hidrógeno reactivos se encuentra convenientemente entre 4 y 1,1, preferentemente de 3 a 1,4 - y los pesos moleculares por lo tanto no crecen demasiado, no es necesaria una rígida linealidad de la constitución de la cadena. Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



sin embargo NCO-prepolímeros de constitución lineal con dos grupos isocianato alifáticamente enlazados en la posición final. En la obtención de los prepolímeros se pueden utilizar disolventes industriales que aún contengan agua.

5.

Como ya se ha expuesto, la realización del procedimiento de la presente invención se efectúa preferentemente reuniendo una disolución de los prepolímeros con una solución acuosa, o bien dispersión, del agente prolongador de cadena. En casos excepcionales se puede agregar el agente prolongador de cadena durante la dispersión también disuelto en un disolvente orgánico. En principio la realización del procedimiento de la presente invención se puede efectuar según los procedimientos conocidos (patentes belgas 653.223 y 730.543) para la obtención de dispersiones de poliuretano libres de emulsionantes.

10.

15.

En la realización del procedimiento de la presente invención se empleará el agente prolongador de cadena de manera que esté presente una proporción de NH/NCO de 0,1 - 0,95, preferentemente 0,25 - 0,85.

20.

Agentes prolongadores de cadena adecuados son especialmente las diaminas que llevan dos grupos amino alifáticamente enlazados, primarias y/o secundarias, así como las bis-hidrazidas de ácido dicarboxílico. En los prolongadores de cadena mencionados en último lugar se puede partir de que para la reacción de prolongación de cadena son en primer lugar responsables los grupos amino dispuestos en la posición β con relación a los grupos carbonilo, de manera que las bis-hidrazidas de los ácidos dicarboxílicos, en una primera aproximación, se pueden conside

25.

30.



- rar como agentes prolongadores de cadena difuncionales. Diaminas adecuadas como agentes prolongadores de cadena para el procedimiento de la presente invención son especialmente las diaminas de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 250, tales como, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, N-metilpropilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina, piperazina, 2-metilpiperazina, dimetilpiperazinas, N,N'-dimetiletilendiamina, N,N'-dietiletilendiamina, N,N'-diisopropiletilendiamina, N,N'-dimetil-1,2-propilendiamina, N,N'-diisopropil-1,2-propilendiamina, N,N'-bis-hidroxietyl-etilendiamina, N-hidroxietyl-etilendiamina, N-hidroxipropil-etilendiamina, N,N'-bis-(hidroxipropil)-etilendiamina, N,N'-dimetilhexametilendiamina, 1,3-propilendiamina, γ , γ' -bis-aminopropilsulfuro, γ , γ' -bis-aminopropilmetilamina, N,N-bis-(γ -aminopropil)-anilina, N,N-bis-(γ -aminopropil)-m-toluidina, etc. Como agente prolongador de cadena para el procedimiento de la presente invención son, además, adecuadas las eterdiaminas y esterdiaminas, así como aquellas diaminas que se forman en la hidrogenación de dioles cianoetilados o bien dihidroxipoliésteres bifuncionales o dihidroxipoliésteres:

- Las diaminas se pueden emplear en forma de sus sales, por ejemplo, como carbonatos o acetatos. La formación de sal se puede efectuar también solo parcialmente, por ejemplo, para mejorar la solubilidad. Una formación de sal en el grupo amino primario tiene como consecuencia una reducción de la reactividad.

- Bis-hidrazidas de ácidos dicarboxílicos adecuados para el procedimiento de la presente invención como



- agentes prolongadores de cadena son, por ejemplo, las bis-hidrazidas de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 250, tales como la bis-hidrazida del ácido carbónico, bis-hidrazida del ácido oxálico, bis-hidrazida del ácido succínico, bis-hidrazida del ácido adípico, bis-hidrazida del ácido ftálico, bis-hidrazida del ácido tereftálico, bis-hidrazida del ácido tetrahidroftálico, etc. Los poliésteres difuncionales con grupos hidrazida de ácido carboxílico en posición final pueden emplearse asimismo en el procedimiento de la presente invención.

- Disolventes adecuados para la realización del procedimiento de la presente invención son especialmente los disolventes miscibles con agua con un punto de ebullición inferior a 100° C, tales como acetona, metiletilcetona, tetrahidrofurano o acetato de etilo. El empleo de disolventes no miscibles con agua es asimismo posible en caso de que, en la realización del procedimiento según la presente invención, mediante una agitación correspondiente se cuida de un mezclado íntimo de los participantes de la reacción. Tales disolventes son, por ejemplo, benceno y tolueno. También es posible el empleo simultáneo de disolventes con un punto de ebullición superior a 100° C, tal como el tolueno acabado de mencionar o también de disolventes tales como clorobenceno, dimetilformamida o sulfoxido dimetílico, pero sin embargo, esto va ligado a un mayor gasto para retirar el disolvente de los productos del procedimiento.

- A continuación se describe en detalle una forma de ejecución especialmente preferente del procedimiento



de la presente invención:

5. En la sintetización del NCO-prepolímero iónico de compuestos dihidroxílicos de clase en si conocida con un peso molecular de 500 - 5.000, diisocianatos y en caso dado prolongadores de cadena, se selecciona el exceso en diisocianato de manera que el producto de adición contenga preferentemente 1 - 4 % en peso de grupos NCO libres. El NCO-prepolímero contiene, además, preferentemente 1 - 15 miliequivalentes por 100 g. de nitrógeno cuaternario o grupos
10. carboxilato o bien sulfonato. El NCO-prepolímero iónico está, antes de la dispersión, preferentemente disuelto en un 30 - 90 % en peso en acetona. Tales soluciones muestran a 50° C viscosidades de aproximadamente 30 - 8.000 cP.
15. Estas soluciones de NCO-prepolímero iónicas en acetona se mezclan con soluciones acuosas de diaminas alifáticas con dos grupos amino, primarios y/o secundarios. A continuación se separa la acetona por destilación y se obtiene el polvo de poliúrea según la presente invención en forma de una dispersión acuosa sedimentante. El
20. producto del procedimiento se puede obtener en forma pura mediante una simple filtración y, en cualquier otro momento arbitrario, se puede volver a redispersar con agua.
25. La mezcla se puede efectuar agregando, bajo agitación, la solución acuosa en la solución acetónica o la acetónica en la solución acuosa. Preferentemente se efectúa el mezclado en aparatos adecuados en forma continua dosificando las dos soluciones, por ejemplo, a través de bombas, en un aparato mezclador. El aparato mezclador está, en el caso mas sencillo, dotado de un agitador y de
30. un rebose a través del cual la dispersión acuoso-acetónica



- fluye a un aparato de destilación. La temperatura de dispersión se encuentra entre 20 y 60° C, preferentemente entre 35 y 55° C. La cantidad de agua necesaria para la dispersión, en la cual está disuelta la diamina, asciende a
5. 0,8 - 3 veces la del NCO-prepolímero iónico, preferentemente a 1 - 2 veces.
- Siempre que la mezcla se efectúa con agitadores de bajo número de revoluciones se da preferencia a soluciones al 45 - 70 % del prepolímero en disolventes orgánicos.
10. Para las mezclas continuas con elevado rendimiento se da preferencia a grupos agitadores de alto número de revoluciones o también a aquellos agitadores que permiten altas solicitudes de cizallamiento.
15. Instalaciones adecuadas, tales como máquinas de tornillo sinfin, especialmente tornillos sinfin de varios árboles, mezcladores internos, cámaras mezcladoras de alta y baja presión con mezcla por contracorriente, dispersores, dispersores de ultracorriente, ya son conocidos por los especialistas. Al trabajar en tales aparatos se emplearán preferentemente soluciones al 70 - 90 % y con prepolímeros suficientemente fluidos hasta totalmente sin disolvente.
- 20.
25. Las propiedades de los polvos de poliúrea, que se obtienen primariamente como suspensiones, se pueden influenciar además de por la composición química del producto de adición previo de poliisocianato en forma dirigida decisivamente por las condiciones de la dispersión, Los factores mas importantes son: clase y cantidad de los prolongadores de cadena, la cantidad de agua, la clase y can-
- 30.



tividad del disolvente orgánico, del pH y de las temperaturas de reacción, que se pueden variar desde unos 0° hasta el punto de ebullición del disolvente orgánico, pudiéndose trabajar también bajo presión.

5. Además, es esencial el modo de la mezcla de la fase acuosa y de la fase orgánica, si esta se efectúa prácticamente al mismo tiempo, por ejemplo en un dispositivo mezclador de trabajo continuo o si la fase orgánica se introduce en la acuosa o la acuosa en la fase orgánica.
10. Sin embargo, séase señalado nuevamente que se logra la meta con medios sencillos si, por ejemplo, bajo agitación con un agitador normal, la fase acuosa se vierte en la orgánica. Después o durante la mezcla se retira en caso dado el disolvente orgánico por destilación.
15. Los polvos de poliúrea obtenidos según el procedimiento de la presente invención se caracterizan especialmente por los siguientes puntos:
- a) un tamaño de partícula medio de 10 - 1.000 μ
 - b) un margen de fusión que se encuentra entre 100° C y
20. 180° C
- c) un contenido en grupos úrea o bien uretano de 8 - 30 % en peso y
 - d) un contenido en grupos iónicos de 0,01 - 0,15 miliequivalentes por gramo.
25. Las partículas de poliúrea según la presente invención pueden tener tanto forma esférica como alargada.
- Según sus propiedades se emplean estas suspensiones, también en combinación con aditivos reticulantes, en distintos terrenos de aplicación, por ejemplo, aprestos
30. textiles y del cuero, recubrimientos, solidificación de



- vellones o adhesiones. Se pueden emplear como aglutinantes o como agentes auxiliares en la industria del papel. Las suspensiones mas bastas se pueden transformar en polvos por filtración, las mas finas, por ejemplo, por secado por congelación, secado por pulverización, en caso dado con aditivos lubricantes, tales como, por ejemplo, estearato de bario, o también por secado en cilindros que, a su vez, tienen múltiples campos de aplicación, por ejemplo, para la adhesión en caliente, recubrimientos electrostáticos, recubrimientos en lechos de sinterización, láminas claudradas, pastas, etc. La obtención de las suspensiones se puede efectuar también en todos los casos sin adición del emulsionante. Naturalmente es sin embargo posible estabilizar las suspensiones adicionalmente mediante adición ulterior de emulsionantes contra la coagulación, por ejemplo, la provocada por electrolisis. Preferentemente se emplean en tales casos estabilizadores no iónicos. Asimismo es posible en tales casos el empleo de coloides protectores.

Ejemplos

20. Obtención de soluciones acetónicas de prepolímero
- I 950 g. de un hexandioldipolicarbonato del peso molecular 1870 se deshidratan a 120° C/15 Torr. A 106° se agregan 151 g. de hexametildiisocianato, se mantiene durante 1 hora a 100° C y en el transcurso de otra hora se deja enfriar a 60° C. Se agregan entonces 8 g. de N-metildietanolamina disueltas en 75 g. de acetona, se mantiene durante unas 3 horas a 60° C y se diluye con otros 200 g. de acetona. Al día siguiente se calienta a 55° C y se cuaterniza con 6,2 cc de dimetilsulfato disueltos en 842 g. de acetona (45



min. a 50° C).

415369

Se obtienen 2234 g. de una solución al 50 % de un prepolímero debilmente catiónico. NCO = 1,22 %; η^{25} = 182 cp; η^{50} = 125 cp.

5. I A El NCO prepolímero se obtuvo análogo a I, pero empleando 12 g. de N-metildietanolamina en lugar de 8 g. 50 % en acetona; NCO = 0,98 %.
- II El NCO-prepolímero se preparó análogo a I, pero empleando 1008 g. de un poliéster de ácido adípico-neopentilglicol-hexandiol del peso molecular 1890. 50 % en acetona; NCO = 1,06 %.
10. II A Obtención según I, pero empleando 905 g. del poliéster de ácido adípico-neopentilglicol-hexandiol empleado en II; 50 % en acetona; NCO = 1,35 %.
15. III 1980 g. de un hexandiolpolicarbonato del peso molecular 1980 se deshidratan a 120° / 18 Torr. A la fusión se le agregan 40,2 g. de ácido dimetilolpropiónico y se agita entonces a unos 100° introduciendo 404 g. de hexametildiisocianato. Se mantiene durante una hora a 100° C y otra más a 90°; la fusión tiene entonces un contenido de NCO de un 3,7 - 3,9 %.
20. Se diluye con 762 g. de acetona, se deja reposar durante la noche y al día siguiente se agrega una solución de 26 g. de trietilamina en 1688 g. de acetona.
25. Se obtienen 4900 g. de una solución al 50 % de un prepolímero muy debilmente aniónico en acetona del contenido en NCO de 1,37 - 1,48 % y una viscosidad de 170 - 180 cP a temperatura ambiente.
- IV Análogo al ejemplo I se preparan las siguientes soluciones de prepolímero acetónico al 50 % en peso:
- 30.

415369

- 16 -



	PE	H	MDA	DMS	NCO %
IV a	950 g	151 g	8 g	6,2 ml	1,20
IV b	910 g	151 g	8 g	6,2 ml	1,35
IV c	950 g	170 g	12 g	9,3 ml	1,49

PE = poliéster de ácido adípico/butandiol del peso molecular 1950

H = (1,6) hexametildiisocianato

5.

MDA = N-metildietanolamina

DMS = sulfato dimetílico

De estas soluciones de prepolímero acetónicas se preparan, por mezcla (simple agitación juntos) con soluciones acuosas de diaminas primarias y secundarias, según la presente invención, polvos de poliuretano poliúrea acuosos sedimentables (véase tabla)

10.

Ejemplo N°	Prepolímero	NCO (%)	Diamina 1-n	NH/NCO	Proporción en peso H ₂ O / producto final	Punto de fusión (%)	Observación
1	I	1,19	piperacina	0,79	1,4	120-122	Formación de polvo espontánea
2	"	1,19	"	0,79	1,6	120-122	Forma esférica
3	"	1,18	"	0,79	<u>1,8</u>	116-118	"
4	"	1,21	"	0,77	2,4	121-123	"
5	"	1,17	etilendiamina	0,80	2,2	128-132	"
6	"	1,12	"	0,84	2,2	133-137	"
7	"	1,20	propilendiamina	0,78	2,0	146-150	"



Ejem- plo Nº	Prepo- líme- ro	NCO (%)	Caudal impul- sado/ min.	Diamina l-n	NH/NCO	Propor- ción en pe- so H ₂ O / pro- ducto final	Punto de fu- sión (%)	Observa- ción
8	I	1,14		dimetil pipera- cina	0,84 0,84	2,0 2,0	132-134 132-134	Forma es- férica
9	IA	0,98		"	0,91	2,0	130	"
10	II	1,07		pipera- cina	0,86	<u>2,4</u>	136-144	forma esfé- rica pero muy asocia- dor o pe- gajoso
11	"	1,06		etilen- diamina	0,87	1,8	164-170	"
12	II-A	1,35		"	0,72	<u>2,4</u>	112-118	"
13	"	1,36		pipera- cina	0,31	2,4	145-154	"
14	I	1,32	74,5	pipera- cina	0,90	2,0	126-130	formación de polvo espontá- nea; esfé- rico
15	I	1,32	74,5	dimetil pipera- cina	0,90	2,0	86-90	"
16	I	1,32	74,5	propil- endiami- na	0,90	2,0	118-125	"
17	I	1,34	75,0	etilen- diamina	1,00	2,0	132-140	<u>Coagula- ción: no se disper- sa impeca- blemente</u>
18	I	1,35	74,0	pipera- cina	0,75	2,0	120-124	formación de polvo espontá- nea, esfé- rico
19	I	1,35	74,0	dimetil pipera- cina	0,75	2,0	82-86	"



Ejem plo Nº	Prepo líme- ro	NCO (%)	Caudal impul- sado/ min.	Diamina l-n	NH/NCO	Propor- ción en pe- so H ₂ O /pro- ducto final	Punto de fu- sión (%)	Observa- ción
20	I	1,35	74,0	propil- endiami- na	0,75	2,0	106-110	formación de polvo espontánea, esférico
21	I	1,19	74,0	"	0,80	1,8	127-133	"
22	I	1,19	74,0	"	0,80	2,0	129-135	"
23	I	1,19	74,0	carbohi- drazida	0,80	2,0	132-138	"
24	I	1,16	74,0	propil- endiami- na	0,85	2,0	137-146	"
25	I	1,16	74,0	dimetil- piperaci- na	0,85	2,0	95-105	"
26	I	1,17	74,0	carbohi- dracida	0,85	2,0	152-158	bolitas asociantes
27	I	1,17	74,0	dihidra- cida de ácido adípico	0,85	2,0	160-166	"
28	III	1,43	74,7	etilen- diamina	0,91	2,4	186-190	formación de polvo espontánea, esférico
29	III	1,48	74,2	"	0,60	2,4	190-192	"
30	III	1,37	74,5	dimetil- piperaci- na	0,30	2,4	186-190	"
31	III	1,37	74,5	"	0,50	2,4	170-174	"
32	IV a	1,20	75,9	propil- endia- mina	0,85	2,0	163-169	"
33	IV b	1,35	76,0	"	0,85	2,0	167-171	"
34	IV c	1,49	76,5	"	0,85	2,0	157-161	"



Las siguientes tres formas de ejecución muestran que al trabajar con etilendiamina en forma equivalente (100 % de la teoría referido al contenido de NCO) no se obtienen polvos de poliuretanpoliúrea según la presente invención.

5.

35 a) A 445 g. de la solución de prepolímero II acetónica al 50 % (NCO = 1,48 %) se agregan en aproximadamente 1 minuto bajo agitación a unas 1500 r.p.m. la cantidad equivalente (157 g.) de etilendiamina 1-n en 1380 g. de agua. Después de decantar, lavar y secar se obtienen 225 g. de una masa de poliuretanpoliúrea esférica de tamaño de guisantes y cerezas.

10.

35 b) Si se procede en secuencia inversa, esto es presentando la solución acuosa de etilendiamina y agregando bajo fuerte agitación la solución acetónica de prepolímero se obtiene inmediatamente una masa bifásica gelificada. Rendimiento 219 g.

15.

35 c) Al intentar reunir los dos componentes de 37 a) mediante un mezclado continuo en un aparato de laboratorio correspondiente (bomba de dosificación, recipiente mezclador y rebose) espesa el material repentinamente y se gelifica.

20.

NOTA

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 31 de mayo

25.

30.

Key



- de 1972, bajo el número P 22 26 526.5 ; 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 Inven
5. ción por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLVOS DE POLIUREA TERMOPLASTICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de polvos de poliúrea termoplásticos, que tienen un diámetro medio
10. de partícula de 10 - 1.000 μ , por reacción de poliuretanos que muestran grupos isocianato y grupos iónicos y/o poliúreas con agentes prolongadores de cadena, en presencia de agua, caracterizado porque:
15. a) el contenido en grupos iónicos en los poliuretanos a emplear y/o poliúreas se dimensiona de manera que los productos del procedimiento muestran un contenido en grupos iónicos de 0,01 - 0,15 miliequivalentes por gramo,
20. b) como agentes prolongadores de cadena se emplean diaminas primarias y/o secundarias con grupos amino alifáticamente enlazados y/o bis-hidrazidas de ácidos dicarboxílicos y
- c) la proporción NH/NCO en la reacción de prolongación de cadena asciende a 0,1 - 0,95.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliuretanos que contienen grupos isocianato y grupos iónicos y/o poliúreas se emplean aquellos que llevan dos grupos isocianato alifáticamente enlazados.
30. 3.- Procedimiento para la obtención de polvos de poliúrea termoplásticos, tal y como queda sustancial-

ky



mente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid 24 ENE. 1974
24 ENE. 1974
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. R. Firmado: L. Gasta Fernández
[Handwritten signature]

[Handwritten signature]