

M.P.

X60262-B McGarr.

Nº 416.316

416316



Int. Cl. ³ <u>C08G</u>

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

USM CORPORATION, de nacionalidad estadounidense, domiciliada en 140 Federal Street, BOSTON, Massachusetts (EE.UU.).

por:

"Metodo para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida"

-----oOo-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La demanda de polvos de resina termoplástica crece de manera considerable y constante para empleos tales como revestimientos y adhesivos, particularmente



en vista de la creciente rigurosidad de las normas re-
lativas a la descarga de materiales disolventes en la
atmósfera. En general, los polvos de resina han sido
preparados mediante procedimientos de molturación del
5 material resinoso ya formado o por disolución del ma-
terial resinoso ya formado y precipitación del mate-
rial resinoso a partir de la solución. Sin embargo, de
bido al hecho de que los materiales resinosos que se
han de tratar son materiales termoplásticos y a menudo
10 duros, han sido necesarios para conseguir una moltura-
ción efectiva procedimientos relativamente costosos
que implican el enfriamiento de la resina, por ejemplo,
con nitrógeno líquido. Adicionalmente el coste del
equipo refrigerante y de molturación, ha sido neces-
15 ario un equipo colector sofisticado debido a la impor-
tante proporción de polvo formado en el procedimiento
de molturación.

Los procedimientos de disolución y precipita-
ción para formar polvos han resultado costosos debido
20 al tiempo empleado para disolver la resina y en la
precipitación que se efectúa usualmente añadiendo a
la solución de resina un líquido orgánico miscible
con el disolvente pero incapaz de disolver la resina.
Este procedimiento requiere de este modo, no sólo la
25 recuperación del disolvente y la separación de los lí-
quidos orgánicos mezclados, sino también el secado de
la resina precipitada con los problemas que comporta
evitar el escape de material líquido orgánico. Se ha
propuesto el procedimiento de formar retículos de re-



sina y producir polvo por coagulación de los retículos, pero este procedimiento queda limitado al carácter del material al que es aplicable.

5 Además, es sabido que se puede preparar poliuretano por la polimerización interfacial de poliisocianatos con compuestos que contienen grupos hidroxilos cuando la reacción se efectúa en un medio líquido inerte donde uno de los reactivos es insoluble en el medio y el otro puede ser soluble o insoluble. Sin embargo, 10 los esfuerzos realizados para obtener un poliuretano constituido por partículas muy finas de un tamaño uniforme inferior a 100 micras como producto directo de dicha polimerización interfacial no han tenido el éxito deseado.

15 Un objeto de la presente invención es obtener directamente un polvo de resina muy fino, es decir, sin molidura y sin el empleo de un disolvente para el material resinoso, como producto de una polimerización interfacial.

20 Con tal fin y de acuerdo con un aspecto de la presente invención, se introducen materiales reactivos para formar resinas de poliuretano sólido en un medio líquido orgánico que es inerte a los materiales reactivos y en el que, por lo menos uno de los mate- 25 riales reactivos y el poliuretano sólido son insolubles. El material reactivo insoluble es emulsionado en forma de finas gotitas con ayuda de agentes activos de superficie y reacciona interfacialmente con el otro material reactivo presente en el medio líquido



orgánico para formar partículas finamente divididas de poliuretano. Las partículas del producto de reacción son insolubles y se separarán del medio líquido.

5 En la práctica de la presente invención se ob-
tiene poliuretano directamente en forma finamente di-
vidida mediante la reacción entre un primer y un se-
gundo reactivos en un medio líquido orgánico inerte a
los reactivos. Por lo menos uno de los reactivos es in-
soluble en el medio líquido orgánico y es emulsionado
10 en finas gotitas en una fase continua del medio líqui-
do con ayuda de agentes activos de superficie especia-
les. La reacción entre los reactivos tiene lugar en las
superficies de las gotitas que constituyen una inter-
fase entre los reactivos. El nuevo producto proceden-
15 te de la combinación química y polimerización de los
reactivos permanece en forma dispersada como partículas
sólidas insolubles en el vehículo líquido orgánico y
puede ser separado como polvo.

20 En una forma preferida de la invención, el
reactivo que se combina con el reactivo insoluble emul-
sionado puede ser soluble y disuelto en medio líquido,
en cuyo caso la interfase en la que tiene lugar la
reacción es la interfase entre las superficies de las
gotitas y la solución que tiene el reactivo disuelto.
25 La reacción para formar el poliuretano sólido comienza
en la superficie de las gotitas y progresa interior-
mente hacia las porciones centrales menos accesibles
de las gotículas. Debido a ello, existe una diferen-
cia entre el -NCO para activar la proporción de hi-



drógeno en las superficies y la proporción en los centros de las gotitas y también una diferencia entre el peso molecular del poliuretano producido en las superficies y en los centros de las gotitas.

5 Tales diferencias parecen ser pequeñas donde las gotitas son extremadamente finas. Se obtiene poliuretano fino cuando las gotitas son del orden de hasta 200 micras de diámetro y puede obtenerse poliuretano útil con muchos fines cuando las gotitas son de 500 micras.

10

Formar una emulsión uniforme del reactivo insoluble en forma de gotitas finas del tamaño necesario con estabilidad suficiente impone especiales condiciones al agente activo superficial, además de que sea inerte químicamente en el baño de reacción y requisitos de polaridad rigurosos. Se precisa agitación intensiva para subdividir el reactivo en el grado necesario y a medida que las gotitas reaccionan, resultan más viscosas y pegajosas con una tendencia a depositarse en superficies como las de las paletas agitadoras y las paredes del recipiente en el que se forma la emulsión. Además de impedir la deposición del material en las superficies el agente activo superficial debe también satisfacer los requisitos contradictorios de tolerar el poliuretano solidificado sedimentado cuando la reacción ha solidificado las gotitas en forma de finas partículas y mantener sin embargo las partículas, impidiendo que se aglutinen después de la sedimentación.

15

20

25



La mezcla de reacción se puede formar introduciendo los dos reactivos en el medio líquido orgánico separadamente al mismo tiempo en condiciones que emulsionan el reactivo insoluble y disuelven el reactivo soluble en el medio líquido, o bien emulsionando por separado el reactivo insoluble en una porción del medio líquido orgánico y agregando la emulsión a un volumen del medio líquido orgánico que contiene el reactivo orgánico soluble o emulsionando el reactivo insoluble en el medio líquido orgánico y agregando el reactivo soluble a la emulsión.

Según una variante, los dos reactivos pueden ser insolubles en el medio de reacción, en cuyo caso ambos deben ser dispersados. Cuando ambos reactivos son insolubles, tiene lugar la reacción entre el reactivo que contiene el $-NCO$ dispersado y los reactivos que contienen el hidrógeno activo dispersado. La forma en que se produce esto no es completamente clara, pero la necesidad del agente activo superficial antes indicada de impedir la deposición sobre las superficies del agitador y del recipiente de emulsión y de permitir la sedimentación de las partículas y de evitar el aglutinamiento son similares a las de la forma de ejecución preferida, es decir, cuando un reactivo es soluble en el medio de reacción. Los agentes activos de superficie efectivos en la forma de realización preferida han resultado en general ser efectivos cuando ambos reactivos son insolubles.

El método de la presente invención ha resultado



5 particularmente efectivo en la obtención de polvo de poliuretano, haciendo reaccionar por lo menos un compuesto orgánico del cual por lo menos dos grupos por molécula contienen átomos de hidrógeno activo que son reactivos con los grupos -NCO, y por lo menos un compuesto orgánico que tiene al menos dos grupos -NCO por molécula.

10 Los líquidos orgánicos para empleo como la fase continua de la emulsión pueden ser cualquier líquido que no reacciona con los reactivos, por ejemplo, que no reacciona con el -NCO o con los hidrógenos activos cuando el producto ha de ser un poliuretano, y en el que al menos uno de los reactivos y el producto de reacción son insolubles. Generalmente, es deseable
15 que tales líquidos sean volátiles para ser retirados del producto de reacción mediante evaporación a una temperatura que no perjudique al producto, y que el punto de ebullición se halle por encima de la temperatura de reacción deseada. Se pueden emplear líquidos con
20 puntos de ebullición inferiores, pero pueden requerir el empleo de recipientes de presión para permitir la realización a la temperatura deseada. Los líquidos que tienen puntos de ebullición elevados o que de otra forma son difíciles de separar del producto de reac-
25 ción se pueden retirar mediante lavado o mediante extracción por disolvente con líquidos que no perjudican al producto de reacción y que se retiran más rápidamente. Se pueden emplear líquidos orgánicos que tienen un punto de ebullición o intervalo de ebulli-



ción, preferiblemente entre aproximadamente 65°C y 200°C, tales como los hidrocarburos, los hidrocarburos halogenados y los éteres. Los hidrocarburos líquidos, preferiblemente los hidrocarburos alifáticos líquidos, tales como fracciones de petróleo, han resultado deseables gracias a su bajo coste, ser inertes a los reactivos y a la facilidad y perfección de su separación del producto de reacción.

En el método para formar poliuretanos se puede emplear cualquier compuesto orgánico o mezcla de compuestos que tienen por lo menos dos grupos -NCO. Los poliisocianatos monoméricos empleables comprenden 1,4-diisocianato decilohexileno, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilmetano y diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de 1,4-naftileno, 4,4'-diisocianato de difenilo y diisocianato de hexametileno.

Además, se pueden emplear productos terminados -NCO, es decir, prepolímeros, procedentes de la reacción de un exceso estequiométrico de uno o más poliisocianatos monoméricos con uno o más compuestos orgánicos que tienen por lo menos dos grupos que contienen átomos de hidrógeno activo, particularmente en la forma del procedimiento en el cual ambos reactivos son insolubles en el medio de reacción. En la reacción para formar dichos prepolímeros se pueden emplear los poliisocianatos

- 9 - 416316



monoméricos antes indicados. Compuestos orgánicos que tienen por lo menos dos grupos que contienen átomos de hidrógeno activo útiles para formar dichos productos de reacción terminados en -NCO comprenden los poliésteres terminados en hidroxilo obtenidos de la reacción y polimerización de compuestos orgánicos que tienen por lo menos dos grupos de hidroxilo, tales como glicol, hexanodiol, bis-(hidroxi metil) ciclohexano, 1,4-butanol, dietilenglicol y mezclas de éstos y compuestos orgánicos que tienen por lo menos dos grupos de carboxilo, tales como ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido acelaico y mezclas de ellos, poliamidas, éteres polialquilenpolihidricos, poliolefinas polihidricos, propilenglicol, polibutilenglicol, glicoles de éter de polialquileno obtenidos por condensación de un óxido de alquileno tal como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno con un compuesto que contiene hidrógenos activos tales como agua, etilenglicol y propilenglicol, glicoles de politetrametilenéter y mezclas de ellos.

Algún compuesto orgánico o mezcla de compuestos que tienen por lo menos dos grupos por molécula que contienen hidrógenos activos se pueden emplear con un reactivo para reacción con los prepolímeros terminados en -NCO. Para reaccionar con los prepolímeros, se prefiere que los compuestos que contienen hidrógenos activos y que en esta forma de realización del método se pueden considerar como prolongadores de cadena, tengan pesos moleculares de 60 a 300 aproximadamente.



5 Los compuestos adecuados son 1,4-butanodiol, 1,5-pentanol, 1,6-hexanol, dietilenglicol, p-fenilendi-
ta-hidroxi-etiléter, trimetilol propano, glicerol, alcanolaminas tales como dietanolamina, diaminas, tales
como etilendiamina, hexametilendiamina y 4,4'-diamino
difenil metano.

10 El compuesto o compuestos que tienen grupos
-NCO reactivos y el compuesto o compuestos que tienen
grupos que contienen hidrógenos activos se emplean en
proporciones relativas que dan una relación molar de
hidrógeno activo a -NCO comprendida en la gama de 0,85:1
a 1,15:1 aproximadamente. Cuando se desea una resina
termoplástica, la relación debe estar comprendida en la
gama de 0,95:1 a 1,05:1 aproximadamente.

15 El empleo de un agente activo superficial eficiente para cooperar a formar y mantener una emulsión
de gotitas muy finas del reactivo inmisible es de importancia principal en la realización del método para
formar polvos muy finos. Aunque se han publicado muy
20 pocas obras y escritos sobre la preparación de emulsiones no acuosas, son válidos muchos de los principios
que se han desarrollado en el estudio de emulsiones acuosas. Se ha reconocido muy ampliamente que la
aptitud de los agentes emulsionantes se puede determinar al menos parcialmente sobre la base de sus denominados
25 números de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB). Becher establece en su obra "Emulsions, Theory and
Practice" (Teoría y práctica de las emulsiones) 2ª edición, pág. 233, publicada por la firma Reinhold Publishing
Corporation de Nueva York, que los agentes activos de superficie apropiados para hacer emulsiones de agua



5 en aceite están comprendidos generalmente en la gama HLB de 3 a 6, mientras que los adecuados para hacer emulsiones de aceite en agua están comprendidos generalmente en la gama HLB de 8 a 18. La conocida regla de Bancroft establece que la fase externa de una emulsi^on será aquella en la que el agente emulsionante es el más soluble. El factor de equilibrio es importante porque si la desigualdad en solubilidad es demasiado grande, es decir, si la solubilidad es muy elevada en 10 una fase y muy pequeña en la otra, no se formará en ningún modo emulsión.

Este concepto de equilibrio es reforzado, además, por los estudios de J.H. Schulman y J. Leja en la obra "Transactions of the Faraday Society" vol. 50. 15 pág. 598 editada en 1954, que exponen que los polvos sólidos podrían estabilizar emulsiones de aceite en agua si el ángulo de contacto a través de la fase acuosa en la interfase sólido-aceite-agua fuera ligeramente menor de 90°. Si el ángulo de contacto fuese ligeramente mayor de 90°. se formarían emulsiones de agua 20 en aceite. Si las partículas fueran completamente humedecidas por el agua o el aceite, no se formarían emulsiones estables.

La necesidad de equilibrio en sistemas no acu^osos es explicada por el hecho de que se pueden hacer 25 dispersiones estables de sólidos orgánicos en líquidos orgánicos, empleando para ello copolímeros como estabilizadores activos de superficie. Patente británica a nombre de Osmond nº 1.052.241 publicada con fecha



21 de Diciembre de 1966). En tales casos, una parte del copolímero es disuelta por el líquido orgánico y la otra parte resulta asociada con el sólido dispersado. La patente da a conocer que, para emplear en el procedimiento patentado, el copolímero debe tener un peso molecular importante para ser efectivo, adecuadamente de por lo menos 7.000.

Basándose en los principios que se han descrito, se ha descubierto que se puede preparar una emulsión de finas gotitas de un reactivo líquido insoluble para la producción de partículas de poliuretano finamente divididas, empleando un agente activo de superficie polimérico, una parte del cual es disuelta por el medio de reacción de líquido inerte, en tanto que la otra parte se asocia con las gotitas de reactivo. Por ejemplo, con el fin de emulsionar 1,4-butanodiol en heptano, se debe elegir como agente activo de superficie un copolímero obtenido a partir de dos tipos de monómero (a) uno como la pirrolidona de vinilo, alcohol vinílico, acrilamida, etc. que, si fuese homopolimerizado, sería muy compatible con el 1,4-butanodiol y (b) uno como el estearato de vinilo, metacrilato de laurilo, alfa-olefina de cadena larga, etc. que, si fuese homopolimerizado, sería muy compatible con el heptano. Además, el peso molecular del copolímero y la relación molar de sus constituyentes monoméricos sería tal que sería algo más disuelta por el heptano que por el 1,4-butanodiol, de manera que el heptano sería la fase externa.

No solo es importante la relación molar de mo-



5 nomeros polares a no polares, sino también la distri-
bución de los monómeros en el copolímero, es decir, si
el copolímero tiene una estructura lineal, de injerto
o de bloque. Si el monómero polar contiene un grupo,
tal como nitrilo, amina terciaria, lactama, etc., que
puede formar interacciones dipolares fuertes con gru-
pos polares en los reactivos o producto de reacción,
será con frecuencia adecuada una estructura de copolí-
mero lineal. Sin embargo, si el monómero polar contie-
10 ne grupos tales como esteres que formarán solamente
interacciones débiles con ester u otros grupos en los
reactivos, solamente es necesaria una estructura de in-
jerto o de bloque, de manera que mediante una multipli-
cidad de tales enlaces débiles, se puede efectuar una
15 asociación adecuada entre el agente activo de superfi-
cie y la fase interna de la mezcla de reacción.

Como sea que los agentes activos de superficie
copoliméricos anfipáticos tienen la estructura descrita
han sido expuestos en la presente invención como efi-
20 caces para producir poliuretanos en forma de polvo,
se ha de suponer que los homopolímeros compuestos de
monómeros anfipáticos serían asimismo eficaces con los
mismos propósitos. Ejemplos de tales monómeros serían
N-vinil-3-octadecil pirrolidona, N-vinil-5-dodecil-3-
25 morfolinona, l-hexadecil-acrilonitrilo, metacrilato de
N,N-dioctilaminoetil, etc.

Debe haber alguna especificación con el agente
activo de superficie de acuerdo con la naturaleza del
reactivo insoluble elegido para producir el poliureta-



no. Por ejemplo, con el fin de emulsionar glicol de politetrametilen eter en heptano, se necesitaría un agente activo de superficie con un equilibrio de polaridad diferente del necesario para emulsionar adipato de polibutileno terminado en hidroxilo. Dado que el primero es menos polar que el último, la relación molar de la mitad polar del agente activo de superficie sería menor.

No obstante, la necesidad de especificación no exige la síntesis de un nuevo agente activo de superficie para cada caso. Es bien sabido que en aceites emulsionantes de varios requisitos de HLB en agua se pueden producir tales emulsiones con mezclas de varias composiciones de justamente dos agentes activos de superficie, uno polar y el otro menos polar. Por ejemplo, empleando "Span 20" con un HLB de 8,6 y "Tween 20" con un HLB de 16,7, se pueden hacer mezclas de dichos agentes activos de superficie que producirán emulsiones de aceite en agua de aceite mineral con un requisito de HLB de 10 y benceno con un requisito de HLB de 15.

Existe una situación paralela para hacer emulsiones de un líquido orgánico en otro líquido orgánico. Por ejemplo, empleando dos copolímeros de pirrolidona de vinilo y hexadeceno-1, uno de los cuales contiene una relación molar de 0,56:1 de pirrolidona de vinilo a hexadeceno-1, en tanto que el otro tiene una relación molar de 2,22:1, se pueden emulsionar en heptano, polieteres terminados en hidroxilo o poliesteres



de diferente polaridad, haciendo para ello mezclas de los copolímeros que tienen un equilibrio de polaridad adecuado para el reactivo que se ha de emulsionar.

5 P.A. Small en la obra "Journal of Applied Chemistry" vol. 3. pág. 71 editada en 1953, ha publicado una tabla de "constantes de atracción molar" mediante la cual se puede calcular el parámetro de solubilidad de un polímero cuando se conocen la fórmula estructural, la densidad y el peso molecular. Se asignan valores numéricos específicos al ester, éter, grupos aromáticos, etc. A partir de estos valores se puede calcular que el parámetro de solubilidad del politetrametilen éter glicol, de un peso molecular de 1.000 es aproximadamente de 8,5, mientras que el parámetro de solubilidad de un poliuretano hecho a partir de un equivalente de este poliéter glicol, un equivalente de 1,4-butanodiol y dos equivalentes de diisocianato de difenilmetano es de aproximadamente 10,5. De este modo, se produce un incremento apreciable de polaridad cuando el poliéter se convierte en un poliuretano. Basándose en tales consideraciones, no se podría esperar que el agente activo de superficie ideal para emulsionar el poliéter fuera el agente activo de superficie ideal para evitar la aglomeración del producto poliuretano. En vez de ello, parecería deseable para la acción del agente activo de superficie que fuera algo menor que el ideal, de modo que las partículas de producto serían lo suficientemente grandes para sedimentar, más bien que dar por resultado, una

10

15

20

25



dispersión fina estable que haría difícil separar el producto del medio de reacción.

5 El peso molecular del agente activo de superficie debe ser de por lo menos 2.000, preferiblemente por encima de 7.000 con el fin de proporcionar una barrera estérica de espesor suficiente para reducir al mínimo la coalescencia de las gotitas líquidas de reactivo y para impedir la aglomeración de las partículas sólidas del producto de reacción. Cuanto más elevado es el peso molecular de la porción disuelta de la molécula del agente activo de superficie, tanto mayor es el número de configuraciones de cadena posibles que es posible adoptar. A medida que se aproximan dos gotitas de emulsión, o dos partículas de producto, hay una reducción del volumen disponible, un incremento de la reacción entre las cadenas disueltas asociadas con una partícula y las asociadas con la otra partícula y una reducción correspondiente en el número de configuraciones de cadena posible. Esta pérdida de entropía configuracional provee la fuerza de repulsión necesaria entre las gotitas y entre las partículas.

15 Para emulsionar el reactivo líquido insoluble en el presente método y para evitar la aglomeración del producto de reacción, se ha descubierto que son agentes activos de superficie particularmente efectivos, los productos de la copolimerización de la vinil pirrolidona con una olefina alcoholada para dar copolímeros con peso molecular de por lo menos 7.000. La naturaleza y cantidad del agente activo de super-



5 ficie empleadas dependerá de varios factores que comprenden las propiedades físicas de los reactivos y del medio líquido inerte, la eficiencia del equipo de emulsionamiento, el tamaño deseado de la partícula de producto de reacción, etc.

10 Con el fin de proporcionar que por lo menos un 95% en peso de las partículas del producto de reacción sean de la gama de 1 a 300 micras de diámetro, es decir, que serán finas y se sedimentaran con facilidad, la cantidad y eficacia del agente activo de superficie debe estar coordinada con el grado de agitación de la mezcla de reacción. Cuando más elevado es el peso molecular y más adecuado el equilibrio de grupos polar y menos polar del agente activo de superficie con respecto a la polaridad del reactivo emulsionado y del producto de reacción, menos agente activo de superficie se necesitará para producir el tamaño de partícula deseada cuando se efectua una agitación determinada. Inversamente, una agitación intensa puede superar, hasta cierto punto, deficiencias de la calidad del agente activo de superficie.

25 Se emplean generalmente catalizadores para mejorar la velocidad y realización de la reacción. Pueden utilizarse cualquiera de varios catalizadores conocidos que comprenden dilaurato de estaño y dibutilo, octoato estannoso, aminas terciarias tales como N-metilmorfolina y trietilamina, catalizadores de mercurio, tales como propionato de mercurio y fenilo, naftenato de plomo, octoato de plomo y otros. Se emplean muy pequeñas can-



tidades, solamente suficientes para proporcionar acción catalítica y se prefiere que la cantidad sea de 0,01% a 1% aproximadamente en peso basado en el peso de los reactivos.

5 Se puede emplear cualquiera de los equipos de emulsión conocidos para dispersar los materiales reactivos. Así, han resultado ser efectivos los dispositivos de agitación que funcionan a elevada velocidad, así como homogeneizadores en los que se forma una emulsión, formando para ello los materiales a través de orificios estrechos. Tales dispositivos se emplean de acuerdo con procedimientos conocidos por los entendidos en la materia. No obstante, se prefiere dispersar los compuestos que tienen grupos con hidrógeno activo en el medio líquido inerte que contiene el agente activo de superficie para formar una emulsión cremosa y después de ello añadir el compuesto orgánico que tiene grupos de -NCO y el catalizador. El peso de los agentes activos de superficie con respecto al peso del medio líquido inerte no parece ser crítico y se han hecho emulsiones con aproximadamente un 60% en peso de los materiales reactivos, basándose en el peso de la mezcla de reacción final y se prefiere utilizar por lo menos aproximadamente un 25% en peso de reactivos.

25 Para emulsionar los reactivos líquidos se prefiere operar en condiciones que den un tamaño de gotita de entre 1 a 300 micras, más preferiblemente de entre 5 a 75 micras. El tamaño de gotita es controlado por la rigurosidad de la acción de agitación



u homogeneización y por la efectividad del agente activo de superficie.

5 El tiempo necesario para la reacción con el fin de formar poliuretano sólido varía con la temperatura, la eficacia del catalizador y la reactividad de los componentes de las gotitas. Los tiempos de reacción pueden ser desde 15 segundos para la reacción de amina alifática-aromática-NCO hasta 2 horas para hidroxil-alifático-NCO.

10 La realización de la reacción mediante dispersión de los materiales reactivos en un disolvente inerte ofrece varias ventajas, además de la de formar directamente un producto de reacción de partícula de tamaño fino. Es decir, se consigue un buen control de la
15 temperatura, puesto que la reacción tiene lugar en un líquido bien agitado y, además, las proporciones relativas de los reactivos son más uniformes en todo el sistema de reacción gracias a la dispersión de los materiales reactivos, de manera que se evitan concentraciones excesivas localizadas de uno u otro de los
20 materiales reactivos.

Gracias al estado solidificado, uniforme y fino del producto de reacción, el mismo es separado fácilmente del medio líquido inerte mediante procedimientos tales como filtración, centrifugación y decantación. Para realizar tales operaciones se puede utilizar
25 un equipo convencional.

Después de la separación del producto de reacción finamente dividido, el mismo se lava normalmente



con un líquido orgánico inerte. Este lavado puede ser necesario para extraer el líquido inerte que forma la fase continua de la reacción de emulsión, cuando el líquido de reacción es relativamente no volátil o difícil de extraer de otra manera. Sin embargo, en algún caso, es deseable lavar el producto de reacción con el fin de extraer el agente activo de superficie que puede permanecer en el producto después de la separación de la fase continua.

10 A continuación de la etapa de lavado, el producto de reacción es secado. Con algunos productos de reacción ha resultado útil incorporar un material sólido finamente dividido, tal como talco, sílice o pigmento para reducir una posible tendencia de las partículas a resultar aglomeradas. Este material sólido puede ser introducido en cualquier etapa conveniente, ya sea antes de separar de la fase continua de líquido inerte el producto de reacción finamente dividido, 15 o suspendiendo las partículas de reactivo en un baño líquido junto con el material orgánico finamente dividido o mediante mezcla o agitación dentro de las partículas finas del producto de reacción antes o después del secado. 20

25 El secado de las partículas del producto de reacción se puede efectuar de cualquier manera adecuada, tal como bandejas o rejillas de secado o mediante procedimientos comparables a secado en lecho fluidizado en el que una lechada de las partículas finas del producto de reacción es suspendida en contacto con



aire caliente. En una operación de secado comparable con un secado en lecho fluidizado, puede estar incluido en el medio gaseoso un material en polvo para evitar la aglomeración de las partículas con el fin de secar el producto finamente dividido.

Se dan los siguientes ejemplos como ayuda a la comprensión de la invención, pero se debe entender que la invención no queda limitada a los materiales, temperaturas, procedimientos y otras condiciones indicadas en los ejemplos.

Ejemplo 1

634 gr. (1.268 eq.) de adipato de polibutileno terminado en hidroxilo, de un peso molecular de 1.000 y 67,2 gr. (eq. 1.268) de 1,4-butanodiol fueron emulsionados en 1500 gr. de una mezcla de hidrocarburo parafínico líquido (con un intervalo de ebullición comprendido entre 174°C a 207°C) que contenía 28 gr. de un agente activo de superficie constituido por un copolímero de vinil pirrolidona y hexadeceno-1 en la relación molar de 1,72 a 1 y con un peso molecular medio de 8.800. Así, las moléculas contenían un promedio de aproximadamente 36 grupos polares de pirrolidona y 21 cadenas laterales hexadecílicas no polares. Mientras fué agitada fuertemente esta emulsión a 65°C, se añadieron a la misma 317,9 gm (eq. 2,54) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano que había sido almacenado a 65°C y 1 gr. de dilaurato de dibutilo y estaño como catalizador. Después de una agitación de 3/4 de hora, la mezcla de reacción consistió en finas partículas dispersadas en el líquido de



5 hidrocaburo. Las partículas fueron completamente uniformes y substancialmente libres de finos . Las partículas sedimentaron fácilmente y sobre un 95% en peso sedimentaron en una muestra mantenida toda la noche. La mezcla de reacción fue filtrada y el producto en polvo fino con un tamaño de partícula menor de 75 micras fué lavado con heptano y secado al aire.

10 Una película preparada con este producto, prensado el polvo entre los platos de una prensa hidráulica con tales platos a 165°C y con una presión de aproximadamente de 4.218,36 gr/cm² tenía las siguientes propiedades a la tracción:

	Módulo 100%	70.306 gr/cm ²
	Resistencia a la tracción	604.631 "
15	Alargamiento	670%

Ejemplo 2

633 grs.(eq. 1266) de adipato de polibutileno terminado en hidroxilo de un peso molecular de 1.000 y 57 gr. (eq. 1266) de 1,4-butanodiol fueron emulsionados en una solución de agente activo de superficie idéntica a la del Ejemplo 1. Mientras esta solución fue agitada fuertemente a 65°C, se añadieron a la misma 334 gr. (eq. 2,53) de diisocianato de 4,4'-d ciclohexil metano que había sido almacenado a 65°C y 5 gr. de dilaurato de dibutilo y estaño. Después de dos horas de agitación, la reacción formó finas partículas. La mezcla de reacción fue filtrada y el producto en polvo fino con un tamaño de partícula menor de 75 micras fue lavado con heptano y secado al aire.



Una película preparada con este producto con una prensa hidráulica con los platos a 150°C y una presión de 4.218,36 gr/cm², tenía las siguientes propiedades a la tracción:

5	Módulo 100%	59.760 gr/cm ²
	Resistencia a la tracción	513.234 "
	Alargamiento	560%

Ejemplo 3

10 87,5 gr. (0,175 eq.) de adipato de polibutileo terminado de hidroxilo, de peso molecular 1.000 y 23,7 gr. (0,525 eq.) de 1,4-butanodiol fueron emulsionados en 300 gr. del líquido hidrocarburo del Ejemplo 1 que contenía 3,02 gr del agente activo de superficie empleado en el Ejemplo 1. Mientras fue agitada fuertemente esta emulsión a 65°C, fueron añadidos a la misma 15 87,5 gr (0,700 eq.) de diisocianato de 4,4'-difenil metano que había sido almacenado a 65°C y 0,2 gr de dilaurato de dibutilo y estaño. Después de 3/4 hora de 20 agitación, la reacción formó finas partículas que se sedimentaron fácilmente a partir del líquido hidrocarburo. La mezcla de reacción fue filtrada y el polvo fino lavado con heptano y secado al aire.

Una película preparada con este producto con una prensa hidráulica con los platos a 185°C y una presión de 4.218,36 gr/cm² tenía las siguientes propiedades a la tracción.

25	Módulo 100%	196.856 gr/cm ²
	Resistencia a la tracción	541.972 "
	Alargamiento	425%



Ejemplo 4

Fue repetido el ejemplo 3 sin la presencia de agentes activos de superficie. La dispersión de diólos fue muy pobre y había un depósito de poliéster en las paredes del recipiente de cristal. Treinta segundos después de la adición del catalizador de dilaurato de dibutilo y estaño resulto imposible agitar el producto pegajoso que quedó constituido por una gran masa única.

Ejemplo 5

10 100,2 gr (eq. 0,2004) de adipato de polibutilo no terminado en hidroxilo, de un peso molecular de 1.000 y 27,1 gr. (eq. 0,601) de 1,4-butanodiol fueron emulsionados en una solución de agente activo de superficie idéntica a la del Ejemplo 3. Mientras se agitó fuertemente esta emulsión a 65°C, se añadieron a la misma 1 gr. de dilaurato de dibutilo y estaño y luego, después de un período de aproximadamente cinco minutos, 67,3 gr. (eq. 0,773) de una mezcla isomérica de 80% de diisocianato de 2,4- y 2,6- totileno. Después de la agitación de 3/4 horas, se formaron finas partículas sólidas que sedimentaron rápidamente a partir del líquido hidrocarburo. Fue filtrada la mezcla de reacción y el polvo fino fue lavado con heptano y secado al aire.

25 Una película preparada a partir de este producto con una prensa hidráulica con platos a 150°C y una presión de 4.218,360 gr/cm² tuvo las siguientes propiedades a la tracción:



Módulo 100% 53.493,36 gr/cm²
Resistencia a la tracción 492.702,00 "
Alargamiento 800%

Ejemplo 7

5 97,5 gr. (eq. 0,298) de glicol de politetrametilener, de un peso molecular de 654 y 16,84 gr. (eq. 0,358) de 1,4-butanodiol fueron emulsionados en 295 gr. del líquido de hidrocarburo del Ejemplo 1 que contenía 5,6 gr. de un polímero de metacrilato de laurilo al que se había injertado metacrilato de metilo. El peso molecular del copolímero fué de aproximadamente 22,000 y la relación molar de laurilo a metacrilato de metilo era de aproximadamente 1,7. Así, las moléculas del agente activo de superficie contenía aproximadamente 41 grupos debilmente polares de ester de metil metilacrilato y aproximadamente 70 cadenas laterales no polares de laurilo. Mientras esta emulsión fue fuertemente agitada a 68°C, se añadieron a la misma 87,22 gr. (eq. 0,650) de diisocianato de 4,4'-d ciclohexil metano que había sido almacenado a 65°C y 0,2 gr. de dilaurato de dibutilo y estaño. Después de 2 horas de agitación, fué filtrada la mezcla de reacción y el producto en polvo fino fué lavado con hexano y secado al aire.

25 Una película preparada a partir de este producto con una prensa hidráulica con platos a 175°C y una presión de 4.218,360 gr/cm² tenía las siguientes propiedades a la tracción:



Módulo 100%	98.428,4 gr/cm ²
Resistencia a la tracción	576.509,2 "
Alargamiento	485%

Ejemplo 8

5 Fue repetido el Ejemplo 7 con la excepción de que el agente activo de superficie empleado fue 5,6 gr. de un polímero de metacrilato de laurilo en el que se había injertado metacrilato de glicidilo. El peso molecular del copolímero fue aproximadamente 18.000 y
10 la relación molar de metacrilato de laurilo a metacrilato de glicidilo era aproximadamente 24. Así, las moléculas del agente activo de superficie contenían aproximadamente 3 grupos epoxi polares y aproximadamente 69 cadenas laterales de laurilo no polares.

15 Las propiedades a la tracción de la película fueron aproximadamente las mismas que las del producto del Ejemplo 7.

Ejemplo 9

20 Se repitió el Ejemplo 7 con la excepción de que el agente activo de superficie empleado fué 5,6 gr de un copolímero "Y" que estaba constituido por dos bloques de metacrilato de poliaurilo, cada uno de ellos con un peso molecular de 2.900 con sus extremos unidos al extremo de un bloque de polimetilmetacrilato de un
25 peso molecular de 2.600. Así, las moléculas del agente activo de superficie contenían 26 grupos débilmente polares de ester de metil metacrilato y aproximadamente 23 cadenas laterales de laurilo no polares.

Las propiedades a la tracción de la película



fueron substancialmente las mismas que las del producto del Ejemplo 7.

Ejemplo 10

5 A. 122,8 gr. (eq. 0,245) de adipato de polibutileno terminado en hidroxilo, de un peso molecular de 1.000 y 11,05 gr. (eq. 0,245) de 1,4-butanodiol fueron emulsionados en 300 gr. del líquido de hidrocarburo del Ejemplo 1 que contenía 5,6 gr. de un copolímero lineal de metacrilato de laurilo y de metacrilato de
10 N,N-dietilaminoetilo. El peso molecular del copolímero fue de aproximadamente de 3.700 y la relación molar de metacrilato de laurilo y metacrilato de dietilaminoetilo fué de 1,2. De este modo, las moléculas de agente activo de superficie contenían aproximadamente 8
15 grupos de amina terciaria polar y 9 cadenas laterales no polares de laurilo. Mientras esta emulsión fué agitada fuertemente a 68°C, se añadieron a la misma 0,2 gr. de dilaurato de dibutilo y estaño y 61,14 gr. (eq. 0,489) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano que habían
20 sido almacenados a 65°C. Después de 3/4 de hora de agitación, la mezcla de reacción fué filtrada y el producto en polvo fué lavado con hexano y secado al aire.

B. (A) Fué repetido a excepción de que el agente activo de superficie empleado fue 0,28 gr. del agente activo de superficie del Ejemplo 6.
25

C. (A) Fué repetido a excepción de que el agente activo de superficie empleado fué una mezcla de 5,32 gr. del agente activo de superficie empleado en (A) y 0,28 gr. del agente activo de superficie emplea-

416316



do en (B).

5 D. (A) Fué repetido a excepción de que el agente activo de superficie empleado fué 11,2 gr. de un copolímero lineal de eter de vinil octadecilo y acrilonitrilo. El peso molecular y la relación molar no fueron determinados porque las propiedades eran inadecuadas.

Carácter de la emulsión (1) Carácter del polvo (2)

	A	Pobre		4% menor de 250 micras
	B	Admisible		53% " " " "
10	C	Admisible		98% " " " "
	D	Admisible		Producto aglomerado

(1) Basado en la evidencia visual de turbidez que es una función de la finura de las gotitas de emulsión.

15 (2) Basado en análisis granulométrico.

El hecho de que el polvo en (C) es más fino que en (A) o en (B) se puede interpretar, bien (1) como sinergismo entre los dos agentes activos de superficie, tanto para promover el emulsionamiento, como para proteger al producto de la aglomeración; o (2) como que (A) es un agente activo de superficie mejor dispersado de sólidos que (B) aun cuando es claramente un agente de emulsionamiento más pobre.

20

El hecho de que (A) dió un polvo (aunque basto) procedente de una emulsión pobre, mientras que (D) no dió polvo a partir de una emulsión mejor demuestra claramente que los requisitos de los dos agentes activos de superficie son distintos. Es importante hallar ambos requisitos, buen emulsionamiento y buena dispersión pa-

25

416316



ra obtener un polvo fino.

Las resistencias a la tracción de las películas hechas a partir de los polvos A, B y C con una prensa hidráulica con platos a 190°C y una presión de 4.218,360 gr/cm² fueron substancialmente las mismas, es decir, 464,319 gr/cm² a 541,356 gr/cm².

Ejemplo 11

96,7 gr de un copolímero (preparado haciendo reaccionar 2 equivalentes de diisocianato de 4,4'-difenilmetano con un equivalente de adipato de polibutileno terminado en hidroxilo, de un peso molecular de 1.000 durante 3 horas a 80°C) fueron emulsionados en 150 gr. del líquido de hidrocarburo del Ejemplo 1 que contenía 2,8 gr. del agente activo de superficie empleado en el Ejemplo 1. Mientras esta emulsión fue agitada a 65°C, se añadieron a la misma 0,1 gr de dilaurato de dibutilo y estaño y 5,8 gr. de 1,4-butanodiol. Después de 3 3/4 de hora de agitación, la reacción formó finas partículas dispersadas en el líquido de hidrocarburo. Las partículas sedimentaron rápidamente y sobre un 95% en peso sedimentaron de una muestra mantenida toda la noche. La mezcla de reacción fué filtrada y el producto particulado fué lavado con hexano y secado al aire. Una película preparada a partir de este producto en una prensa hidráulica con platos a 150°C y una presión de 4.218,360 gr/cm² tenía las siguientes propiedades a la tracción:

Módulo 100%	70.386 gr/cm ²
Resistencia a la tracción	703,860 "
Alargamiento	625%

416316



Ejemplo 12

30,1 gr. de un prepolímero (preparado haciendo reaccionar 2 equivalentes de una mezcla isomérica de 80% y 20% de diisocianato de 2,4- y 2,6- tolieno con 1 equivalente de glicol de politetrametileneter de un peso molecular de 1.000 durante 3 horas a 80°C) fueron emulsionados en 75 gr. del líquido de hidrocarburo del Ejemplo 1 que contenía 1,1 gr. del agente activo de superficie empleado en el Ejemplo 6. Mientras esta emulsión fue agitada a temperatura ambiente, se añadieron a la misma una dispersión de 2,23 gr. de 2-metil piperacina en el mismo hidrocarburo líquido. (Esta dispersión fué preparada disolviendo los 2,23 gr. de 2-metil piperacina en 4,46 gr de cloruro de metileno y añadiendo luego a esta solución 19 gr. del hidrocarburo parafínico para formar un precipitado). Después de 3/4 de hora de agitación, la mezcla fue filtrada y el producto particulado fue lavado con hexano y secado al aire. Una película preparada a partir de este producto con una prensa con platos a 175°C y una presión de 4.218,360 grs/cm² tenía las siguientes propiedades a la tracción:

	Módulo 100%	4.640,19 gr/cm ²
	Resistencia a la tracción	246.071,00 "
25	Alargamiento	530%

Ejemplo 13

628 gr de adipato de polibutileno terminado en hidroxilo fundido con un peso molecular de 1.000 fue añadido lentamente con agitación a 314 gr. de diiso



416316

cianato de 4,4'-difenilmetano. Cuando la adición fue completa, se añadió 1 gr. de dilaurato de dibutilo y estaño, lo que ocasionó un inmediato aumento de viscosidad. Después de aproximadamente 1/2 hora, se añadieron

5 30 gr de sulfosuccinato de sodio y dioctilo disueltos en 30 gr. de hidrocarburo parafínico líquido, ello seguido de una solución de 28 gr del agente activo de su

10 superficie empleado en el Ejemplo 1 disuelto en 1.400 grs. de heptano. Fue formada una emulsión con prepolímero como fase interna. Mientras fue agitado esto a 74°C, se añadieron 59,2 gr. de 1,4-butanodiol. Después de 3/4 de agitación, la mezcla de reacción fue filtrada y el producto particulado fue lavado con hexano y secado al aire. Una película preparada a partir de este

15 producto con una prensa hidráulica con platos a 160°C y una presión de 4.218.360 gr/cm² tenía las siguientes propiedades a la tracción:

Módulo 100%	77.336,60 gr/cm ²
Resistencia a la tracción	527.295,00 "
Alargamiento	735%

20

Ejemplo 14

A una mezcla a 47°C de 62,5 gr de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 5,6 gr. del agente activo de superficie empleado en el Ejemplo 6 y 293 gr. del líquido de hidrocarburo del Ejemplo 1 fueron añadidos

25 lentamente con agitación 126,2 gr de glicol de politeretrametileno con un peso molecular de 1.000. Cuando la adición fue completa, se añadieron 0,2 gr. de dilaurato de dibutilo y estaño. Cinco minutos después se

416316¹⁶ J



añadieron 11,32 gr. de 1,4-butanodiol a la emulsión de prepolímero a 60°C. Después de 3/4 de hora de agitación, la mezcla de reacción fue filtrada y el producto particulado fue lavado con hexano y secado al aire. Una película preparada a partir de este producto con una prensa hidráulica con platos a 160°C y una presión de 4.218,36 gr/cm² tenía las siguientes propiedades a la tracción:

5	Módulo 100%	49.221,200 gr/cm ²
10	Resistencia a la tracción	442,990,80 "
	Alargamiento	885%

N O T A

15

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

1. Metodo para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida mediante la reacción de un reactivo que comprende por lo menos un poliisocianato orgánico con un reactivo que comprende al menos un compuesto orgánico que contiene por lo menos dos grupos que tienen hidrógeno activo para formar un producto de reacción sólido, caracterizado por comprender la etapas de emulsionar uno de dichos reactivos con ayuda de un agente activo de superficie polimérico en forma de finas gotitas en una fase continua que comprende un líquido orgánico inerte a y menos polar que dicho reactivo y en el que



por lo menos dicho reactivo y dicho producto de reacción sólido son substancialmente insolubles, introducir un reactivo que reacciona con dicho reactivo emulsionado, provocar la reacción de dichos reactivos interfacialmente en condiciones de agitación vigorosa para formar finas partículas de dicho poliuretano separables de dicho líquido inerte por sedimentación, y separar de dicho líquido inerte dichas partículas, teniendo las moléculas de dicho agente activo de superficie polimérico un peso molecular medio de por lo menos 2.000 aproximadamente, y teniendo grupos polares que se asocian con la superficie de dichas gotitas de reactivo insoluble y con partículas de dicho producto de reacción sólido y grupos menos polares que son disueltos por dicho líquido orgánico inerte para proveer una asociación total de grupos menos polares con dicho líquido orgánico inerte mayor que la asociación total de los grupos polares con dicho reactivo insoluble y con dicho producto de reacción sólido para asegurar que dicho líquido orgánico inerte será la fase externa, coordinar (a) la intensidad de dicha agitación; (b) la cantidad y el equilibrio de grupos polares a grupos menos polares de dicho agente activo de superficie en dicha emulsión y (c) las polaridades de dicho reactivo insoluble y dicho producto de reacción para proveer que por lo menos un 95% en peso de las gotitas de dicho reactivo emulsionado quede comprendido en la gama de 1 a 300 micras de diámetro, de manera que las partículas de producto de reacción sedimentarán, mante-

ps

416316



aproximadamente y en el que dicho agente está presente en una proporción de 0,1% a 10% en peso aproximadamente, basado en el peso del reactivo emulsionado, y la intensidad de agitación, la cantidad y equilibrio de grupos polares a menos polares de dicho agente activo de superficie y las polaridades de dicho reactivo insoluble y dicho producto de reacción se coordinan para proveer que por lo menos aproximadamente un 95% en peso de las partículas del producto de reacción se halla comprendido en la gama de 5 a 75 micras aproximadamente de diámetro.

5. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 4, caracterizado porque la relación de hidrógenos activos y -NCO de dichos reactivos queda comprendida en la gama de 0,95:1 a 1,05:1 aproximadamente, en la que dichos reactivos constituyen hasta aproximadamente un 60% en peso del peso total de la mezcla de reacción y el líquido orgánico inerte es un hidrocarburo alifático líquido que tiene un punto de ebullición comprendido en la gama de 65 a 200°C y en el que dicho agente activo de superficie comprende por lo menos una pirrolidona de polivinilo que tiene cadenas laterales de alquilo a partir de una copolimerización de olefinas alcoholadas y pirrolidona de vinilo, cuyas cadenas de alquilo tienen de 4 a 20 átomos de carbono y la proporción de olefinas alcoholadas de dicho copolímero queda comprendida en la gama de un 10 a un 80% aproximadamente.

129



5 6. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 4, caracterizado porque la relación de hidrógenos activos y -NCO de dichos reactivos queda comprendida en la gama de 0,95:1 a 1,05:1 aproximadamente, en la que dichos reactivos constituyen hasta aproximadamente un 60% en peso del peso total de la mezcla de reacción y el líquido orgánico inerte es un hidrocarburo alifático líquido que tiene un punto de ebullición comprendido en la gama de 65 a 200°C aproximadamente y en el que dicho agente activo de su superficie es un copolímero de por lo menos un éster del ácido acrílico o metacrílico de un alcohol que tiene por lo menos cuatro átomos de carbono para proveer los grupos menos polares y por lo menos un éster del ácido acrílico o metacrílico de un elemento del grupo que comprende alcohol metílico, alcohol glicídico y alcohol de N,N-dietilamino-etilo para proveer los grupos polares.

20 7. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho agente activo de superficie es el producto de injertar monómero de metilmetacrilato en polilaurilmetacrilato en una proporción para dar una relación molar de grupos de metilo a laurilo de 1:1,7, teniendo el producto un peso molecular de aproximadamente 22.000.

pe
8. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, se-



5 según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho agente activo de superficie es el producto de injertar monómero de glicidilmetacrilato en polilaurilmetacrilato en proporción para dar una relación molar de grupos de glicidilo a laurilo de 1:24, teniendo el producto un peso molecular de aproximadamente 18.000.

10 9. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho agente activo de superficie es un bloque copolímero de polilaurilmetacrilato y polimetilmetacrilato en el que la relación molar de grupos de metilo a grupos de laurilo es de 1,1:1 aproximadamente y el peso molecular es de 8.400 aproximadamente.

15 10. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho agente activo de superficie es un copolímero lineal de laurilmetacrilato y N,N-dietilaminoetilmetacrilato
20 en el que la relación molar de grupos de laurilo a grupos de dietilaminoetil es 1,2:1 y el peso molecular es aproximadamente de 3.700.

25 11. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho reactivo insoluble emulsionado comprende por lo menos un poliéster terminado en -OH o polioléter de polialquileno que tiene un peso molecular de 300 a 4.000 aproximadamente.

pe



5 12. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho reactivo soluble es un elemento del grupo que comprende diisocianatos aromáticos y cicloalifáticos.

10 13. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho diisocianato se añade a una emulsión ya formada de dicho reactivo insoluble en condiciones de agitación vigorosa.

15 14. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 1, caracterizado porque el reactivo que comprende poliisocianato orgánico y el que comprende un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos que tienen hidrógeno activo son insolubles.

20 15. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho agente activo de superficie es un copolímero de dos tipos de monómero, uno de los cuales, si se homopolimeriza, tendría una polaridad compatible con el reactivo emulsionado, en tanto que el otro, si se homopolimerizase, tendría una polaridad inferior compatible
25 con el líquido orgánico inerte.

16. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho

kg

416316



5 reactivo que comprende por lo menos un poliisocianato orgánico es un prepolímero terminado en -NCO y en el que dicho reactivo que contiene al menos dos grupos que tienen hidrógeno activo comprende un prolongador de cadena que tiene un peso molecular de 60 a 300 aproximadamente, y dicho agente activo de superficie está presente en cantidad de 0,1% a 10% en peso aproximadamente basado en el peso de los reactivos emulsionados.

10 17. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 14, caracterizado porque uno de dichos reactivos es un sólido y el otro es un líquido a la temperatura de dicho medio líquido orgánico inerte.

15 18. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 14, caracterizado porque uno de dichos reactivos para reacción para formar un poliuretano es introducido y finamente dispersado en una dispersión del otro reactivo en dicho medio líquido orgánico.

20

25 19. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 14, caracterizado porque dichos reactivos son líquidos a la temperatura de dicho medio orgánico líquido inerte.

20. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 14, caracterizado porque di-

be



cho reactivo que tiene por lo menos dos grupos -NCO
activos es finamente dispersado en un primer volumen
del medio líquido orgánico inerte, cuyo reactivo que
tiene por lo menos dos grupos con átomos de hidrógeno
5 reactivo es dispersado en un segundo volumen del medio
líquido orgánico inerte y dichos volúmenes de medio
líquido orgánico inerte que contienen dichos negativos
dispersados se combinan y mezclan para reacción entre
los reactivos dispersados.

10 21. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho líquido orgánico inerte es un hidrocarburo alifático que tiene una gama de ebullición comprendida entre 65
15 y 200°C aproximadamente y en el que dicho agente activo de superficie comprende por lo menos una pirrolidona de polivinilo que tiene cadenas laterales de alquilo procedentes de la copolimerización de olefinas alcohiladas y pirrolidona de vinilo, cuyas cadenas de al-
20 quilo tienen de 4 a 20 átomos de carbono y la proporción de olefinas alcohiladas de dicho copolímero queda comprendida en la gama de un 10 a un 80% aproximadamente.

25 22. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho agente activo de superficie es el producto de injertar monómero de metilmetacrilato en poliaurilmetacrilato en proporción para dar una relación molar de gru-

Handwritten signature or initials.



pos de metilo a laurilo de 1:1,7, teniendo el producto un peso molecular de aproximadamente 22.000.

5 23. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho agente activo de superficie es el producto de injertar monómero de glicidilmetacrilato en poliurilmetaacrilato en proporción para dar una relación molar de grupos de glicidilo a laurilo de 1:24, cuyo producto tiene un peso molecular de 18.000 aproximadamente.

10 24. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho agente activo de superficie es un bloque copolímero de polilaurilmetaacrilato y polimetilmetaacrilato en el que la relación molar de grupos de metilo a grupos de laurilo es aproximadamente de 1,1:1 y el peso molecular es aproximadamente 8.400.

15 25. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho agente activo de superficie es un copolímero lineal de laurilmetaacrilato y N.N-dietilaminoetilmetaacrilato en el que la relación molar de grupos de laurilo a grupos de dietilaminoetilo es de 1,2:1 y el peso molecular es aproximadamente 3.700.

25 26. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida, según la reivindicación 16, caracterizado porque di-

- 43 416316



cho prolongador de cadena es un elemento de la clase que comprende polioles, poliaminas y alcanolaminas.

27. Método para la obtención de resinas de poliuretano directamente en forma finamente dividida.

5 Esta memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 16 de Junio de 1.973

P.A.