

27



PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 14 819-Sp.

Int. Cl.: C 08 G

423706

Memoria Descriptiva

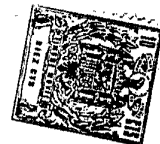
sobre:

Procedimiento para la obtención de productos de poliadición de diisocianato N-metilolados.

Solicitante:

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de productos de poliadición de isocianato, N-metilolados, solubles en disolventes orgánicos, estables al almacenamiento, preferentemente lineales, así como su empleo para la obtención de



recubrimientos sólidos a la luz, revestimientos de lacas e impregnaciones, aprestos para el cuero y láminas microporosas.

5 Ya se conocen numerosos procedimientos para la obtención de productos de poliadicción de diisocianato de alto peso molecular, sin reticular, solubles en disolventes orgánicos, y que son adecuados para fines de recubrimiento. Tales polímeros están, por lo general, constituidos de compuestos hidroxílicos de alto peso molecular, diisocianatos y prolongadores de cadena, tales como agua, diaminas, hidrazina, hidrato de hidrazina, derivados de hidrazina, carbodihidrazida, etc, por ejemplo, según los procedimientos descritos en las publicaciones alemanas DAS 1.048.408, 1.122.254, 1.183.196, 1.278.687, 1.184.947, 1.184.984 y la publicación alemana DOS 2.015.603. A base de los compuestos α, ω -dihidroxi de alto peso molecular, diisocianatos alifáticos o bien cicloalifáticos, especialmente, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, hexametilendiisocianato, m- y p-xililendiisocianato o 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y agentes prolongadores de cadena, tales como 1-amino-20 3,3,5-trimetil-5-amino-metilciclohexano, 4,4'-diamino-ciclohexano, m- y p-xililendiamina, ésteres lisimetfílicos, hexametilendiamina, hidrato de hidrazina o carbodihidrazina, se pueden obtener de esta manera productos de poliadicción de 25 diisocianato de alto peso molecular, que son solubles en las mezclas de disolventes así llamadas "soft solvent", de aromatos tales como benceno, tolueno o xileno, o alcoholes primarios, preferentemente secundarios, tales como isopropanol o isobutanol. Tales poliuretanos son especialmente adecuados 30 para los fines mencionados, ya que en su elaboración se pue-



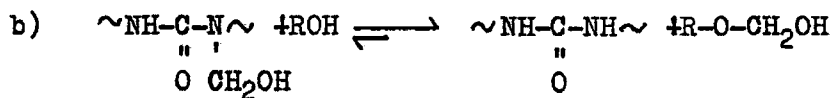
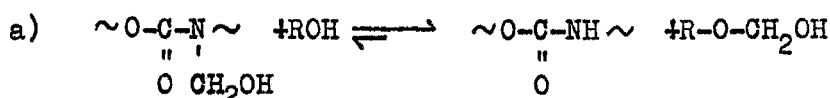
de prescindir ventajosamente de los disolventes físicamente incompatibles, tales como dimetil formamida. Además, tienen un nivel de valores físicos excelentes y una excelente solidez a la luz, pero sin embargo, son muy sensibles a la limpieza química ya que, tanto por los alcoholes como también por los aromatos, son fuertemente disueltos o bien esponjados y, en mezclas de aromatos y alcoholes hasta se disuelven totalmente.

Por esta razón se ha intentado, mediante la incorporación de agrupaciones reactivas adicionales en la molécula de poliuretano, de lograr una reticulación ulterior de las películas o bien de los recubrimientos terminados y con ello alcanzar una mayor estabilidad a los disolventes. Además de las conocidas reacciones con el poliisocianato en exceso, bajo desarrollo de grupos biuret y alofanato, se ofrecía, ante todo, la reticulación con ayuda de formaldehído, o bien de sustancias cededoras de formaldehído.

Numerosos ensayos analíticos han demostrado, sin embargo, que los productos de poliadición de diisocianato arriba mencionados, sólidos a la luz, técnicamente extraordinariamente interesantes, a base de diisocianatos (ciclo)alifático y diaminas en las mezclas de disolventes hasta ahora empleadas de aromatos y de alcoholes primarios o secundarios, tampoco bajo condiciones muy drásticas (también a temperaturas elevadas y en presencia de catalizadores de N-metilolación básicos arbitrarios) no se pueden transformar en compuestos de N-poli metilol y por lo tanto no se pueden reticular a través de puentes de N,N'-metileno o segmentos de N,N'-metileno éter. El método de titración de formaldehído según Lemme (Chem.Ztg. 27, 896 (1.903), Chem. Zentralblatt (1.903), II, 911) da des-

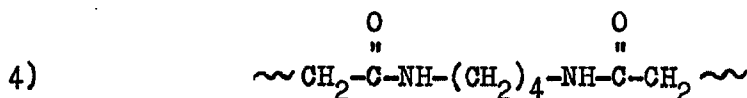
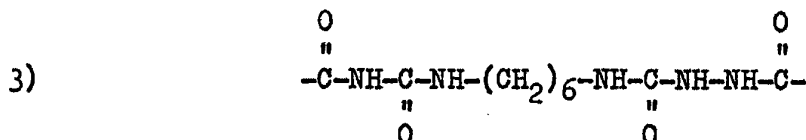
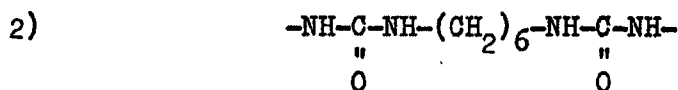
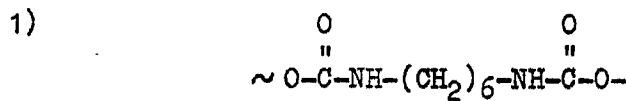


pués de la metilolación ensayada siempre un valor de formaldehído prácticamente invariado. Las películas de poliuretano que se trataron de esta manera siguen por lo tanto disolviéndose invariablemente bien en, por ejemplo, mezclas de aromatos y alcoholes o en dimetilformamida y se esponjan en alcoholes. En los productos de poliadiación de diisocianato, disueltos en sistemas de "soft-solvents", especialmente adecuados para la obtención de recubrimientos y revestimientos de laca, no se pueden realizar por lo tanto, reacciones de N-metilolación. Comprobaciones analíticas más exactas indican que decisivo para ello es la desfavorable situación de equilibrio para la metilolación de grupos uretanos o bien úrea en presencia de alcoholes primarios o secundarios según la fórmula a) o bien b):



En las zonas de un pH de >7 se encuentra el equilibrio siempre por encima del 99 % a la derecha, es decir, en el lado de los semiacetales libre. Si se trabaja, sin embargo, en zonas de un pH de <7, esto es, en medio ácido, entonces se enlaza el formaldehído como acetal total R-OCH₂-OR. Tales acetales totales, sin embargo, ya no están capacitados para metilolar grupos uretano o úrea.

El hallazgo sorprendente de que los productos de poliadiación de diisocianato con agrupaciones normalmente fácilmente metilolables tales como por ejemplo,



5

10

15

20

25

30

en disolventes, que contienen alcoholes primarios o secundarios, no reaccionen con formaldehidos o con reactivos disociadores de formaldehido se aprovecha según una proposición anterior para mezclar tales soluciones de productos de poliadición de diisocianatos, sólidos a la luz, con semiacetales reactivos. De esta manera se pueden obtener mezclas ilimitadamente almacenables que, debido a su contenido en semiacetal, temporalmente constante, tienen una gran reactividad con relación a los grupos básicos en el cuero, gelatina etc. y, por lo tanto, se pueden emplear ventajosamente para recubrimientos de cuero y para el apresto de cuero. Estas películas y recubrimientos, excelentes en sus propiedades mecánicas, tienen sin embargo asimismo la desventaja de un fuerte esponjamiento en disolventes aromáticos, o alcoholes, o bien de la solubilidad total en dimetilformamida y mezclas de aromatos y alcoholes.

Aparte de estas dificultades para metilolar los sistemas industrialmente interesantes de "soft solvents" y poliure



tano a base de diisocianatos (ciclo)alifáticos y p. gado-
res de cadena, tampoco se conocen hasta la fecha otros proce-
dimientos para obtener soluciones estables al almacenamiento
de productos de poliadición de diisocianato con agrupaciones
5 reticulables de N-metiloluretano, N-metilolúrea, N-metilol-
amida o N-metilolhidrazodicarbonamida.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que, en una
reacción de desarrollo rápido y reproducible, se pueden obte-
ner poliuretanos N-metilolados de alto peso molecular, poli-
10 uretan-úreas, poliuretan-poliamidas, poliuretan-poliúrea-po-
lihidrazodicarbonamidas o poliuretan-polihidrazodicarbonami-
das, en caso dado con muy altas concentraciones de urea y/o
hidrazodicarbonamida, si las soluciones de estos productos
de poliadición se hacen reaccionar en presencia de alcoholes
15 terciarios con semiacetales, formaldehído gaseoso, solucio-
nes de formalina u otros medios cededores de formaldehído.

Los productos que se forman son de fácil solubilidad,
están totalmente sin reticular y por lo tanto, se pueden mol-
dear termoplásticamente o elaborar a películas a partir de
20 sus soluciones. Se pueden reticular entonces más adelante
en cualquier momento deseado.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto,
un procedimiento para la obtención de productos de poliadi-
ción de diisocianato N-metilolados, estables al almacenamien-
25 to, que se caracteriza porque los productos de poliadición se
hacen reaccionar en una mezcla de disolventes indiferentes y
alcoholes terciarios a -20°C a 160°C , preferentemente a 20°C
- 70°C con semiacetales del formaldehído, solución de forma-
lina, paraformaldehído u otros medios cededores de formalde-
30 hído, en caso dado en presencia de catalizadores de metilola-



ción básicos, inorgánicos u orgánicos.

El procedimiento de la presente invención se pueden transferir a productos de poliadición de diisocianato arbitrarios y garantiza, en todos los casos, una metilolación industrialmente segura obteniéndose productos estables al almacenamiento.

Los productos de poliadición adecuados para el procedimiento de la presente invención se sintetizan en forma conocida de compuestos polihidroxi de alto peso molecular, especialmente poliésteres o poliéteres difuncionales, que llevan grupos hidroxilo en posición final, con pesos moleculares entre 400 y 8.000, preferentemente 800 y 2.500, o también de los correspondientes dihidroxi-poliacetales o dihidroxi-policarbonatos, diisocianatos y prolongadores de cadena.

Ejemplos de tales compuestos dihidroxilo de alto peso molecular, conocidos en la química de los poliuretanos, se describen, por ejemplo, entre otros en el Kunststoff-Handbuch, tomo VII, "Polyurethane", Carl Hanser-Verlag, München, (1.966), páginas 47 - 74. Como diisocianatos se pueden emplear para la sintetización de los productos de poliadición metilolables según la presente invención diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos arbitrarios.

Ejemplos de estos son: 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,5-pentametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato-(1,6), 1,12-dodecametilendiisocianato, 1,2-diisocianatometil-ciclobutano, dicitclohexan-4,4'-diisocianato α , ξ -diisocianato-capronato con 1 - 8 átomos de carbono en el resto alcohólico, dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato, p- y m-xililendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 1-metil-2,4-



5 -diisocianato-ciclohexano y sus isómeros, 2,4-toluilendiisocianato, 2,6-toluilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianatodifeniléter, 1,5-naftilendiisocianato y los NCO-telómeros de estos diisocianatos de la clase descrita en la patente francesa 1 593 137, especialmente aquellos del hexametilendiisocianato o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano con acetato de vinilo, cloruro de vinilo, estireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y acrilato de butilo. También son adecuados los 10 diisocianatos que contienen grupos semicarbazida, tal y como se mencionan en la publicación alemana DOS 1 720 711 especialmente aquellos de 2 moles de hexametilendiisocianato o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclohexano y 1 mol de N,N-dimetilhidrazina.

15 En la obtención de los productos de poliadición metilolables se hacen reaccionar los diisocianatos de bajo peso molecular y los compuestos dihidroxilo de alto peso molecular, por lo general, primeramente en forma conocida en una proporción de NCO/OH de 1,5 a 3, preferentemente 1,8 a 2, a 20 prepolímeros con grupos isocianatos en posición final. La ulterior reacción de estos compuestos de alto peso molecular, que llevan grupos isocianato en posición final, con los agentes prolongadores de cadena se puede efectuar tanto en sustancia como también en solución a temperaturas de 50 a 140°C, 25 preferentemente a 5° a 40°C. Aquí puede ser ventajoso dosificar el diisocianato de alto peso molecular, en caso dado, junto con una cantidad 1 a 6 veces molar de diisocianatos monómeros, en el agente prolongador líquido o disuelto presentado. Pero también es posible hacer reaccionar los reactivos en secuencia a inversa. Al emplear un exceso de NCO 30



se forman en la mezcla de adición primeramente productos de poliadición con grupos NCO libres que se saturan por impurezas del disolvente, etc., es decir, por reacciones de interrupción de cadena. Si se quieren obtener productos de poliadición muy altamente moleculares entonces se trabaja preferentemente en una proporción molar de NCO-prepolímero: prolongador de cadena de 1 : 1.

Preferentemente se obtienen los productos de poliadición metilolables, según la presente invención, en presencia de disolventes orgánicos tales como por ejemplo, acetona, metiletiletetona, cloruro metilénico, cloroformo, percloroetileno, metilisopropilcetona, benceno, tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metilglicol, acetato de etilglicol, tetrahidrofurano, o bien en mezcla de estos disolventes.

Como agentes prolongadores de cadena pueden servir para la obtención de los productos de poliadición metilolables según la presente invención, por ejemplo, agua, o dioles con un peso molecular hasta 400, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propandiol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol, tiodiglicol, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, 1,12-dodecandiol, 1,4-dimetilolbenceno, etc.; hidrazinas o bien diaminas adecuadas son, por ejemplo, hidrato de hidrazina, hidrazina, N-metil-hidrazina, N,N-dimetil- y dietilhidrazina, etilendiamina, trimetilendiamina, 1,2-diaminopropilendiamina, tetrametilendiamina, N-metilpropilendiamina-(1,3), pentametilendiamina, trimetilhexametilendiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, undecametilendiamina, diaminometilciclobutano, 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diamino-diciclohexilmetano, 1-metil-2,4-diamino-ciclohexano, 1-metil-2,6-diaminociclo-



5 hexano, m-xililendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, p-aminobencilamina, 3-cloro-4-aminobencilamina, hexahidrobencidina, 2,6-dicloro-1,4-diaminobenceno, p-fenilendiamina, toluilendiamina-(2,4), 1,3,5-triisopropilfenilendiamina-(2,4), 1,3,5-trimetilfenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6), 4,4'-diaminodifenilmetano o 4,4'-diaminodifeniléter.

10 Hidrazinas o bien aminas especialmente preferentes son el hidrato de hidrazina, N,N-dimetilhidrazina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, hexametilendiamina, m-xililendiamina, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, lisinato de metilo, trimetilhexametilendiamina, y 1-metil-2,4-diaminociclohexano.

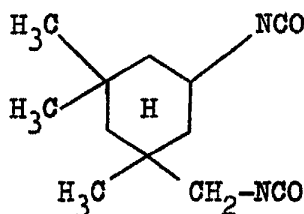
15 Para la obtención de los productos de poliadición metilolables, según la presente invención, son también muy adecuados los agentes prolongadores de cadena activados descritos en las publicaciones alemanas DOS 1 062 289 y 2 062 288.

20 Se trata aquí de productos de adición de lactama/agua, o bien de productos de adición de lactamas y alcoholes difuncionales, diaminas o hidrazinas. La reactividad de los agentes prolongadores de cadena con isocianato se aumenta considerable por la formación de productos de adición con lactama. Esta elevada reactividad permite la sintetización de moléculas de cadena de alto peso molecular, sin ramificar, ya que la
25 velocidad de reacción de los grupos NCO con los agentes prolongadores de cadena activados es en un múltiplo superior a la velocidad de reacción con grupos uretano o grupos úrea. La reacción mencionada en último lugar, que conduce a ramificaciones de la molécula, es por lo tanto inhibida a favor de la
30



reacción prolongadora de cadena. La obtención de los agentes prolongadores de cadena activados se realizan mediante una simple mezcla de la lactama, por ejemplo, ϵ -caprolactama, con el correspondiente agente prolongador de cadena a temperaturas entre 0 y 100°C, preferentemente 30 a 70°C, obteniéndose por regla general líquidos que, también a temperatura ambiente, tienen unas viscosidades destacadamente bajas.

El empleo de los agentes prolongadores de cadena activados permite hasta con el empleo de un poliisocianato muy lento en la reacción, tal y como está representado por ejemplo, por el 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano,



cuyo grupo NCO, que se encuentra en el átomo de carbono secundario, reacciona muy lentamente, la obtención de los productos de poliadición también sin la adición de catalizadores, especialmente sin compuestos de metal, tales como sales de estaño-II y sales de estaño-IV. Se obtienen, por lo tanto, en estos casos productos de poliadición con mejores estabildades al envejecimiento, a la hidrólisis y a la oxidación.

Los agentes prolongadores de cadena activados son ventajosamente, por regla general, líquidos de baja viscosidad con una solubilidad extraordinariamente buena en los distintos disolventes orgánicos, en poliisocianatos, NCO-prepolímeros y en los compuestos polihidroxílicos adecuados para las reacciones de poliadición de diisocianato, y por lo tanto se



puede mezclar homogéneamente con todas estas sustancias, garantizándose así un desarrollo regular de la poliadición.

5 Los disolventes inertes empleados en el procedimiento de la presente invención son compuestos que no contienen grupos que reaccionen con los isocianatos. Con preferencia se emplean disolventes menos polares, tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno, tetrahidrofurano, dioxano, 1,3-dioxolano, glicolcarbonato, etilglicolacetato, cloruro metilénico, cloroformo, o tricloroetileno; en caso dado también se pueden emplear, sin embargo, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilacetamida, dimetilformamida o tetrametilúrea.

10 El alcohol a emplear preferentemente en la mezcla de disolvente según la presente invención, es terc.butanol, si bien para la realización del procedimiento de la presente invención en principio, son adecuados los alcoholes terciarios arbitrarios, tales como alcohol diacetónico, 2-metil-2-butanol, 2-metil-2-pentanol, 3-metil-3-pentanol, 3-etil-3-pentanol, 3-etil-3-nonanol, 1-metil-ciclopentanol, 1-metilciclohexanol, o 1-etilciclohexanol.

20 El alcohol terciario se emplea en una cantidad de un 5 a 95 % en peso, referido a la mezcla de disolvente. Tienen preferencia las mezclas de disolvente con un contenido de un 10 a 90 % en peso, muy especialmente de un 20 - 50 % en peso de butanol terciario.

25 En el procedimiento de la presente invención se pueden disolver los productos de poliadición de diisocianato pulverulentos, o en forma de caucho, sólidos, en las mezclas de disolventes arriba mencionadas, a una temperatura de 40-160°C, preferentemente 70° a 95°C hasta formar soluciones de aproxi-

30

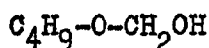
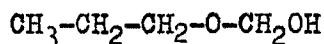
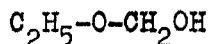
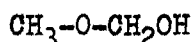


madamente un 20 a 50 % en peso, y a continuación metilolar.

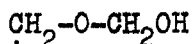
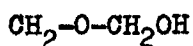
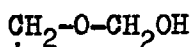
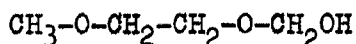
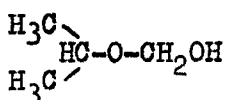
5 Más sencillo y económico es, sin embargo, preparar los productos de adición directamente en las mezclas de disolventes indiferentes y alcohol terciario y agregar, a continuación de la poliadición, inmediatamente los reactivos de N-metilolación. Las mezclas de disolventes preferentes son en este caso benceno/tolueno/xileno/terc.butano (1 : 1 : 1 : 1); xileno/tolueno/terc.butanol (1 : 1 : 1); xileno/tolueno/etilglicolacetato/terc.butanol (1 : 1 : 1 : 1) y especialmen
10 te las mezclas de tolueno o xileno y terc.butanol en proporciones en peso de 70 : 30 a 30 : 70.

En el procedimiento de la presente invención se emplean como productos cededores de formaldehído preferentemen
15 te los semiacetales líquidos del formaldehído tales como

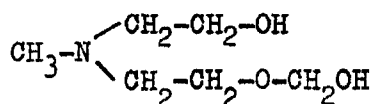
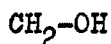
15



20



25



30

además, las soluciones al 20 - 50 % de formalina o para formaldehído. También se puede emplear el formaldehído gaseoso.



5 Como disociador de formaldehído se pueden emplear, sin embargo, también los compuestos N-metilólicos de lactamas tales como butirolactama, valerolactama o preferentemente N-metilolcaprolactama. Esto es frecuentemente ventajoso ya que, a través de estos compuestos, se efectúa una transmetilolación al sustrato altamente molecular y la ϵ -caprolactama libre, que se forma, asume en forma de películas duras la función de un aditivo valioso que posee propiedades plastificantes.

10 Como catalizadores de N-metilolación se emplean en el procedimiento de la presente invención preferentemente carbonato sódico y potásico, alcoholatos del sodio, potasio, calcio, hidróxido de bario, bases orgánicas terciarias, tales como trietilamina, dimetilbencilamina, endoetilenpiperazina, así como hexahidrotiazinas tales como N,N',N''-trimetilhexa-
15 hidrotiazina y las correspondientes triazinas sustituidas por etilo, n-propilo, o n-butilo.

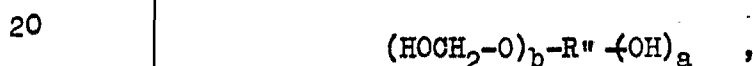
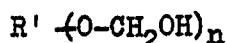
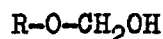
Durante la metilolación se encuentra la temperatura preferentemente en la zona entre 20 y 70°C. Las cantidades de formaldehído, o bien de medios cededores de formaldehído, empleados en el procedimiento de la presente invención pueden
20 variar entre amplios límites, y dependen ante todo del contenido de grupos uretanos, úrea, amida y/o hidrazodicarboxilamida en el producto de poliadición de alto peso molecular. Por lo general se emplean por un equivalente NH metilolable 0,1
25 a 2, preferentemente 0,3 a 1,5 equivalentes de formaldehído o de medios cededores de formaldehído. En los casos de altas concentraciones de grupos úrea pudiera ser, sin embargo, ventajoso, por una parte por razones de la velocidad de reacción y por otra parte para aumentar la solubilidad, el emplear hasta 10 equivalentes de formaldehído por equivalente
30



5 de NH, especialmente al emplear semiacetales como reactivo de metilolación, ya que los semiacetales son buenos disolventes para los productos de poliadición de diisocianato, garantizándose así una conducción homogénea de la reacción durante la N-metilolación.

10 Los productos de poliadición, empleados preferentemente en el procedimiento de la presente invención, contienen por 200 partes en peso del producto de poliadición unos 0,2 a 0,4 equivalentes de NH, que resultan de los grupos úrea. La obtención de tales productos de poliadición de diisocianato se efectúa en la forma conocida arriba descrita de propolímeros de α, ω -diisocianato y agentes prolongadores de cadena, tales como agua, diamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o derivados de hidrazina.

15 Los semiacetales empleados para la metilolación corresponden preferentemente a las fórmulas de constitución



25 en las cuales R significa un resto alifático, cicloalifático, o aralifático, en caso dado insaturado, o sustituido por oxígeno, o por átomos de nitrógeno alquilados, (C₁-C₁₀) con 1 a 20 átomos de carbono; R' significa un resto n-polivalente, preferentemente bi- a hexavalente con 2 a 20 átomos de carbono y R'' significa un resto (a + b)-polivalente con a 20 átomos de carbono, pudiendo ser (a + b) preferentemente un número entre 2 y 4 y a un número entre 1 y 3. Los productos de procedimiento metilolados disueltos contienen, referido al pro-

30

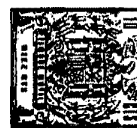


ducto de poliadicción de diisocianato disuelto, los alcoholes terciarios en una proporción de como mínimo un 25 % en peso y los semiacetales en una proporción de un 2 a 40 %, preferentemente de un 2 a 30 % en peso.

5 Según el procedimiento de la presente invención se pueden obtener productos de poliadicción de un solo componente solubles metilolados, sin reticular, de concentración muy elevada (referido al producto de poliadicción) en grupos uretano, úrea así como hidrazocarbonamida, que están libres de
10 cuerpos gelificados y que en un momento deseado se pueden reticular a través de grupos metileno o metilenéter. De esta manera se pueden obtener productos de procedimiento especialmente sólidos a la luz, que se pueden disolver en los disolventes convencionales en la industria de las lacas, del cuero y textil, y que, también con muy alta concentración de
15 grupos urea, (un 5 a 9 % en peso), en mezclas de hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, etc. y terc.butanol (proporción de mezcla 70 : 30 a 30 : 70) se pueden disolver sin la adición de dimetilformamida. Las soluciones son estables al almacenamiento y no muestran ninguna tendencia a gelificar.

 Los productos de poliadicción N-metilolados con alta concentración en grupos úrea o bien hidrazodicarbonamida son de gran interés industrial, ya que especialmente el grupo
25 úrea tiene una tendencia considerablemente mayor para desarrollar enlaces de puente hidrógeno que el grupo uretano; debido a la formación de supraestructuras (reticulación física) en el producto de poliadicción de alto peso molecular se aumenta, por ejemplo, la resistencia, la tenacidad y la dureza de los revestimientos, además se logran mejores estabili-

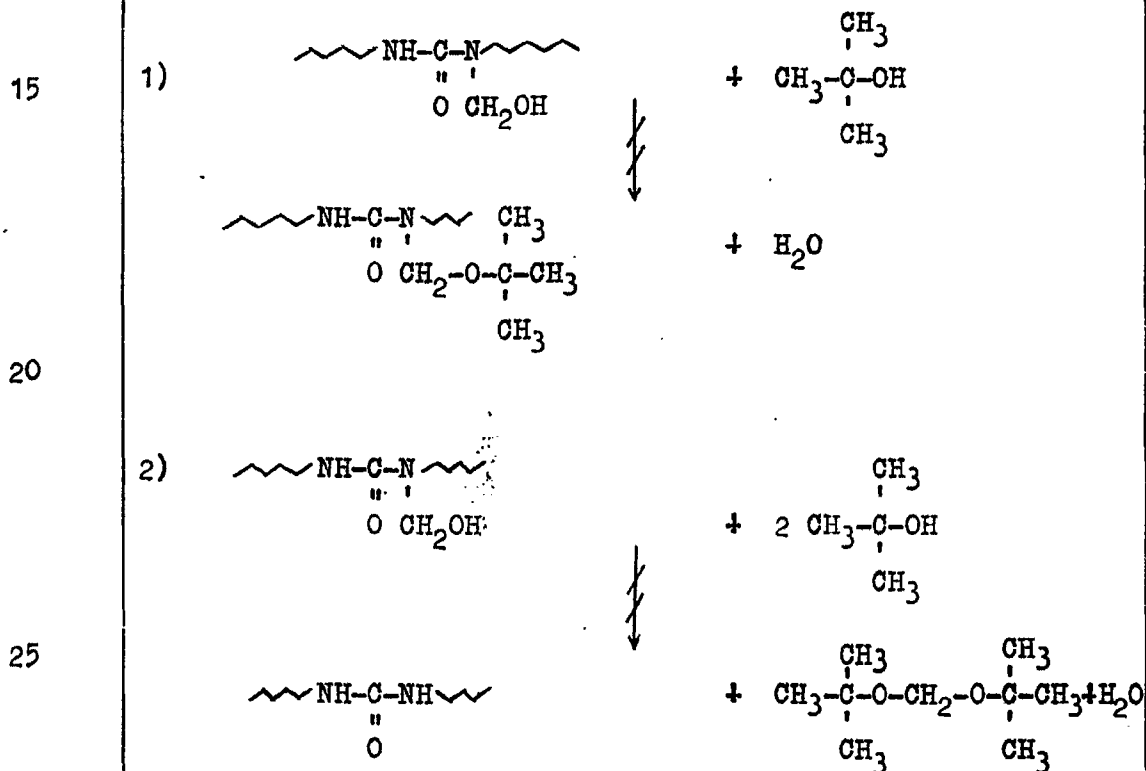
30



dades de las dimensiones en los productos terminados de re-
ticular.

5 La presencia de los alcoholes terciarios conduce a una
alta estabilidad al almacenamiento de los productos de proce-
dimiento reticulables. La ulterior condensación de los gru-
pos N-metilólicos entre sí en las soluciones queda ampliamen-
te inhibido.

10 Como los alcoholes terciarios presentes no son acetali-
zables mantienen los productos de procedimiento su reactivi-
dad sin disminución alguna para las reacciones de reticulación,
ya que quedan excluidas tanto las reacciones de eterización
(fórmula 1), como también una disociación del grupo metilóli-
co bajo formación de acetal (fórmula 2):



30 Contrario a los alcoholes primarios y secundarios, los
alcoholes terciarios a emplear según la presente invención



son muy lentos en su reacción con relación a los poliisocianatos y epóxidos. Por esta razón también es posible transformar los productos de poliadición, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, con ayuda de reactivos de efecto reticulador adicional, tales como por ejemplo, triisocianatos, diisocianatos dímeros, biurettrisisocianatos del hexametilendiisocianato, hexametilendiisocianato trimerizado y ureadiisocianatos del 1-metilbenceno-2,4-diisocianato, o con epóxidos, en materiales sintéticos duroplásticos altamente reticulados.

Los productos de poliadición N-metilolados, obtenibles según el procedimiento de la presente invención, son, en forma pulverulenta y hasta en forma de caucho, materiales sintéticos elaborables hasta termoplásticamente, y se pueden transformar también por elaboración termoplástica en cuerpos moldeados reticulados.

Los productos de poliadición alifáticos N-metilolados, obtenibles según la presente invención, se destacan por una excelente solidez a la luz, alta elasticidad y otras propiedades muy buenas para la técnica de las lacas. Pero, asimismo, los productos de poliadición obtenidos según el presente procedimiento a base de diisocianatos aromáticos son muy adecuados como aglutinantes para sistemas de laca físicamente secos y reticulables, agentes de recubrimiento, imprimaciones y aprestos, siempre y cuando se pueda prescindir de solidez a la luz.

La reticulación de los productos de poliadición metilolados, a producir en un momento deseado mediante catalizadores ácidos o por calentamiento, conducen a láminas o recubrimientos que son extraordinariamente estables contra los



demás disolventes usuales.

Objeto de la invención es, por lo tanto, también el empleo de las soluciones de los productos de poliadición de diisocianato metilolado, obtenibles según el procedimiento de la presente invención, para la obtención de recubrimientos reticulados, sólidos al mojado, revestimientos de laca, impresiones e impregnaciones sobre materiales fibrosos o cuero, especialmente para la preparación de imprimaciones de cuero y aprestos para el cuidado de cueros animales o sintéticos. Para ello se aplican las mezclas según la presente invención sobre bases arbitrarias de material fibroso o cuero y se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente o en caso dado mediante calentamiento hasta unos 140° C.

Como aglutinantes para lacas y agentes de recubrimiento son especialmente adecuados los productos de poliadición metilolados preparados según el procedimiento de la presente invención y para lo cual se emplearon 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, m-xililendiisocianato, 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano, o éster del ácido 2,6-diisocianatocaproico o bien los telómeros de vinilo de estos diisocianatos, como componentes isocianato, y agentes prolongadores de cadena, tales como agua o las diaminas correspondientes a los diisocianatos mencionados. Las soluciones de estos productos de poliadición metilolados en las mezclas arriba descritas de hidrocarburos aromáticos y alcoholes terciarios se caracterizan de un color claro como el agua, no tienden a la formación de geles, mantienen su reactividad, también después de largos periodos de almacenamiento y muestran excelentes propiedades formadoras de película.

La formación de película se basa aquí, por una parte,



5 en el secado físico por evaporación del disolvente, y, por otra parte, en una ulterior reticulación que ya se presenta a temperatura ambiente y que se puede acelerar mediante calentamiento a unos 80 - 150°C. Las lacas de esta clase son especialmente adecuadas para la obtención de recubrimientos de rápido secado, especialmente para el lacado de cuero y para el recubrimiento de materiales sintéticos, textiles y cueros.

10 Para lograr efectos especiales pueden mezclarse con las soluciones obtenidas según la presente invención naturalmente también otros compuestos. Así es por ejemplo, posible teñir los productos del procedimiento mediante colorantes solubles, pigmentos inorgánicos u orgánicos y agregar los materiales de carga y agentes de matización usuales, tales como por ejemplo, ácido silícico, silicatos de aluminio, talco, tierra de infusorios o sales metálicas de ácidos grasos.

15 Es de destacar especialmente la buena compatibilidad con relación a otras sustancias formadoras de película. Es por lo tanto posible variar las propiedades de los recubrimientos, tales como por ejemplo, dureza superficial o resistencia a la abrasión, mediante mezcla con formadores de película adicionales. Para ello son especialmente bien adecuados la nitrocelulosa, el acetato de celulosa o el acetobutirato de celulosa y los copolímeros de cloruro de polivinilo. Estos formadores de película pueden contener también los plastificantes que generalmente se emplean para ello. El tacto de los recubrimientos de los productos obtenidos según la presente invención se puede influenciar además en forma arbitraria empleando al mismo tiempo compuestos naturales, semisintéticos o sintéticos de bajo o alto peso molecular, tales como por ejemplo, caprolactama, ceras naturales o sintéticas,

20

25

30



resinas naturales, polímeros solubles en disolventes orgánicos, aceites de silicona y alcoholes con una cadena de hidrocarburo de unos 8 - 20 átomos de carbono. La fluidez y la reticulación de las soluciones de recubrimiento se pueden regular mediante adición de los agentes de reticulación usuales.

El recubrimiento de los sustratos se efectúa, al emplear exclusivamente los productos metilolados obtenidos según la presente invención, bien en una o en varias aplicaciones. En este último de los casos se considerarán las primeras aplicaciones como imprimaciones y se pueden adaptar al material a recubrir con respecto a tacto y efecto final, así como con respecto a la blandura. Esto se puede realizar especialmente mediante variación de la concentración de la solución a emplear. La última aplicación de apresto se realiza convenientemente con poliuretanos más duros, resistentes a la abrasión; la resistencia a la abrasión buena deseada se puede lograr, sin embargo, también mediante adición de formadores de película dura, resistente a la abrasión.

También es posible aplicar la mezcla de la presente invención solamente como imprimación o también exclusivamente como apresto. En el primero de los casos se puede efectuar el apresto final en la forma usual, por ejemplo, en los cueros con nitrocelulosa o poliuretanos. Los poliuretanos se pueden aplicar aquí como lacas de 2 componentes donde se reticulan adicionalmente, además, con isocianatos o también en forma de prepolímeros de NCO o de revestimientos de poliuretanos no reactivos. Si las mezclas de la presente invención se emplean solamente como aplicaciones de apresto se puede imprimir el sustrato en forma en sí conocida, por ejemplo en los cueros mediante los agentes de apresto acuosos usuales.



En este caso se podría imprimir asimismo con otros agentes aprestadores, por ejemplo, con poliuretanos.

La aplicación de los productos del presente procedimiento, a emplear según la presente invención, se efectúa según los métodos de aplicación usuales en la práctica para las sustancias orgánicamente disueltas, esto es mediante pistolas pulverizadoras, pistolas pulverizadoras "airless", aplicación por riego mediante una máquina de regado, mediante cilindros de aplicación o rasquetas, o también por el procedimiento de inversión. En el cuero mejora un planchado entre las aplicaciones y al final con prensas de rotación o hidráulicas la lisura o el terminado de los productos recubiertos. El secado y la reticulación de las distintas aplicaciones se puede realizar a temperatura normal o mediante calentamiento a unos 180°C en cámaras secadoras o en canales secadores. Las cantidades de aplicación se encuentran, según la capacidad de absorción del sustrato y según el efecto deseado, normalmente entre unos 5 y 50 g/m².

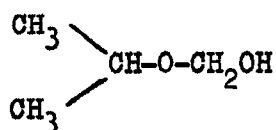
Ejemplo 1

A) Obtención de algunos semiacetales líquidos análogo a la patente alemana 1 092 002.

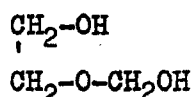
a) 1.495 partes en peso de paraformaldehído (= 49,8 moles) y 1.596 partes en peso de metanol (= 49,8 moles) se calentaron bajo buena agitación a unos 70°C. Tan pronto como se alcanzó una temperatura interior de 69°C se agregaron a la suspensión, en una sola colada, 10 partes en peso de lejía sódica 1-n. Se presentó así una despolimerización espontánea del paraformaldehído. Después de una filtración se obtuvo del semiacetal CH₃-O-CH₂OH como líquido de baja viscosidad, claro como el agua, estable al almacenamiento.



b) 60 partes en peso de paraformaldehído se despolimerizaron en 118 partes de isopropanol con 0,4 partes en peso de solución 2-n de hidróxido sódico según a). Después de la filtración se obtuvo un líquido de baja viscosidad, claro como el agua, estable al almacenamiento, que representa el semiacetal

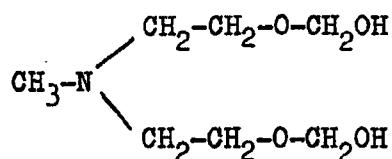


c) Análogo a a) se despolimerizaron en 62 partes en peso de etilenglicol 30 partes en peso de paraformaldehído; se formó el semiacetal



d) En 32 partes en peso de metanol se introdujeron 30 partes en peso de gas de formaldehído. Se obtuvo el semiacetal $\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{OH}$, descrito bajo a).

e) Análogo a a) se despolimerizaron en 119 partes en peso de N-metil-dietanolamina 60 partes en peso de paraformaldehído. Se formó



como líquido estable al almacenamiento.

B) Obtención de un diisocianato de alto peso molecular (Prepolímero de NCO)

200 partes en peso (0,1 mol) de un ácido adípico-etilenglicolpoliéster de índice OH 56 se deshidrataron durante 30 minutos a 120°C y a continuación se mezclaron, en el transcurso de otros 30 minutos, a esta temperatura, con 44,4 par-



grupos úrea en el producto de poliadición (suma : 0,6 equivalentes NH) prácticamente reaccionaron 0,5 moles de formaldehído, no se logró metilolar el producto de poliadición.

D) Procedimiento según la presente invención.

5

El prepolímero obtenido según B) se diluyó con 100 partes en peso de tolueno. En esta solución del prepolímero de NCO se goteó en el transcurso de 20 minutos, bajo buena agitación, una solución de 16,4 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-metilciclohexano en 422 partes en peso de tolueno y 522 partes en peso de terc.butano. Después se agitó aún la solución durante 10 minutos a temperatura ambiente y a continuación se mezcló inmediatamente con 31 partes en peso (0,5 moles) de $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$ y 2 partes en peso de dimetilbencilamina y se calentó durante 5 horas a 55°C . Se formó una solución viscosa, clara como el agua, de una poliuretano-poliúrea parcialmente metilolada, que contenía aproximadamente un 20 % en peso de materia sólida de alto peso molecular; estaba totalmente libre de cuerpos gelificados y, sin la adición de ácidos era totalmente almacenable durante un periodo comprobado de 6 meses. La viscosidad de la solución ascendió a 1.200 cP/ 25°C .

10

15

20

25

La titración según Lemme demostró que de las 15 partes en peso en equivalente de formaldehído, que se encontraban en total antes de la metilolación, por la N-metilolación se enlazaron 3 partes en peso, es decir, que de los grupos NH del producto de poliadición aproximadamente un 16,6 % estaban metilolados.

30

La solución del poliuretano-poliúrea metilolada se mezcló con 4 partes en peso de ácido fórmico concentrado, se vertió sobre una placa de vidrio y la película se calentó durante



8 minutos a 110°C. Se formó una película reticulada, de forma estable, que era insoluble en dimetilformamida, mientras que una película del producto de poliadición no metilolado en dimetilformamida, ya a temperaturas perdía inmediatamente su forma y se disolvía.

5 E) Reticulación de gelatina y propiedades de adhesión de los productos del presente procedimiento.

Este procedimiento muestra la reactividad sin disminución alguna de los grupos N-metilólicos, o bien del formaldehído libre contenido en las soluciones según la presente invención de los productos de poliadición metilolados en comparación con los grupos amino básicos en los polipéptidos de alto peso molecular, en el ejemplo modelo de la gelatina.

10 De una solución de gelatina acuosa, conteniendo un 8 % en peso de gelatina, se coló una película de unos 0,2 mm de espesor sobre una base de vidrio y se secó durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se aplicó sobre la película de gelatina, como base, un recubrimiento de unos 0,2 mm de espesor de la solución metilolada según la presente invención según D). La película recubierta se secó a temperatura ambiente durante 25 horas, se calentó durante 10 minutos a 140°C y después se almacenó durante varias horas en agua. El sistema de película de 2 componentes se conservó totalmente, una señal de que la capa de gelatina inferior estaba totalmente reticulada por el formaldehído y el sustrato, que contiene grupos metilólicos, se adhería bien a esta capa de gelatina reticulada. Una película de gelatina, recubierta en forma análoga con el producto de poliadición de isocianato libre de formaldehído y de grupos N-metilólicos se había destruido totalmente ya después de un breve almacenamiento en agua, ya que

15

20

25

30



la gelatina sin reticular se disuelve fácilmente en gelatina.

Los productos metilolados según la presente invención conducen, por lo tanto, en la formación de películas, a una mayor adhesión sobre bases de polipéptidos, un hallazgo que es una demostración indirecta de la mejor adhesión de una imprimación correspondiente sobre sustratos de cuero. La reticulación de la capa de película superior se puede demostrar por la insolubilidad de la película en dimetilformamida.

Ejemplo 2

Se procedió análogo al ejemplo 1 D); en la preparación del poliuretano se sustituyó, sin embargo, el diisocianato allí empleado por

- a) una mezcla de 22,2 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y 16,8 partes en peso de hexametilendiisocianato,
- b) 37,6 partes en peso de m-xililendiisocianato,
- c) 42 partes en peso de trimetilhexametilendiisocianato,
- d) 58 partes en peso de un telómero de isocianato obtenido, según la patente francesa 1 593 137, de hexametilendiisocianato y acetato de vinilo que contenía un 40 % en peso de acetato de polivinilo injertado y se había disuelto en hexametilendiisocianato en exceso (contenido NCO de la solución 29 %; proporción en hexametilendiisocianato 58 % en peso),
- e) 52,4 partes en peso de 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano,
- f) 50 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano,
- g) 34,8 partes en peso de toluilen-2,4-diisocianato.

Como agentes prolongadores de cadena se emplearon:



- 5
- a) 17 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano,
 - b) 5 partes en peso de hidrato de hidrazina,
 - c) 17 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano,
 - d) 17 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano,
 - e) una mezcla de 8,5 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano y 5,8 partes en peso de hexametilendiamina,
 - f) 5 partes en peso de hidrato de hidrazina,
 - g) 5 partes en peso de hidrato de hidrazina.
- 10

15

Mientras, como disolventes, en a) a d) se emplean mezclas de tolueno o bien xileno y terc.butanol en proporción 1 : 1, se efectuó la poliadición en e), f) y g) en dimetilformamida/terc.butanol (70:30) preparándose soluciones aproximadamente al 20 % en peso. A continuación se realizó la N-metilolación como en el ejemplo 1 D.

20

El porcentaje de grupos NH metilolizados se determinó por titración del formaldehído libre no enlazado en grupos N-metilólicos:

25

a) 30,5 %	d) 28,5 %
b) 32,5 %	e) 18 %
c) 23 %	f) 22 %
	g) 24 %

30

Las soluciones aproximadamente al 20 % tenía viscosidades de 1.200 - 1.400 cP (a,b,c,d) o bien de 700 - 900 cP (e,f,g) y se podían reticular, según el ejemplo 1D, en presencia de cantidades catalíticas de semiésteres de ácido maléico de 1 mol de anhídrido maléico y 1 mol de n-butanol a películas

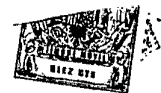


solubles. Las películas de la solución a) mostraban la propiedad altamente interesante de reticular sin ninguna adición de ácido hasta a temperatura ambiente. Una película colada de la solución a) era, después de evaporar la mezcla de disolventes a temperatura ambiente en el plazo de 24 horas, totalmente insoluble en dimetilformamida.

Ejemplo 3

Este ejemplo muestra con especial claridad que según el procedimiento de la presente invención es posible obtener poliuretano-poliúreas metiloladas ampliamente lineales, con un contenido extremadamente alto de grupos úrea, sin que se presente una reticulación prematura y sin que se formen cuerpos gelatinados.

a) 220 partes en peso (0,1 mol) de un poliéster de ácido adípico-1,4-butandiol con el índice OH 51 se hicieron reaccionar como descrito en el ejemplo 1 con 44,4 partes en peso (0,2 mol) de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, al prepolímero de α, ω -diisocianato y a continuación se diluyó a 95°C con una solución de 44,4 partes en peso (0,2 mol) de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano en 100 partes en peso de tolueno. La solución obtenida contenía 0,1 mol de un macrodiisocianato y 0,2 mol del 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano monómero. En el transcurso de 20 minutos se goteó a esta solución de prepolímero, bajo buena agitación, a 20-25°C, una mezcla de 620 partes en peso de tolueno, 720 partes en peso de terc.butanol y 50 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano. Se formó una solución viscosa, clara como el agua, de una poliuretano-poliúrea que contenía aproximadamente un 20 % en peso de materia sólida altamente molecu-



lar (viscosidad: 1.544 cP a 21°C). La concentración en unidades de -NH-C-NH- ascendió aproximadamente a un 10,2 % en peso, referido a la materia sólida poliuretano. A continuación se metiló con 100 partes en peso del semiacetal $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{OH}$ y 4 partes en peso de endoetilenpiperazina a 55°C. Las soluciones obtenidas estaban libres de cuerpos gelificados.

Si se mezclan 100 partes en peso de las soluciones obtenidas según este ejemplo con unas 5 partes en peso de biuret-poliisocianatos trifuncionales, sólidos a la luz o bien poliisocianatos que contienen grupos uretanos del hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, m-xililendiisocianato ó 2,6-diisocianatocapronato de metilo, entonces se obtienen después de colar películas sobre sustratos, tales como madera, chapas de metal, sustratos de tejido, cuero y materiales sintéticos tales como cloruro de polivinilo, poliuretano o poliésteres, unos revestimientos de laca de buena adhesión, elásticos, reticulados y duros, con máximas solidez a la luz y buena resistencia a los productos químicos.

Si las soluciones de los formadores de película polímeros con alta concentración de grupo úrea se cuecen, sin el reticulador adicional acabado de mencionar, para formar películas, recubrimientos, etc, y se calienta en presencia de ácido, entonces se forman, debido a la reticulación química, o bien física, producida por los enlaces de puente de hidrógeno entre los grupos úrea, unas películas de alta calidad, extremadamente resistentes a los disolventes y sólidas a la luz. Las películas no son atacadas ni por el tolueno ni por los hidrocarburos alifáticos, ni tampoco por los alcoholes o las mezclas de estos disolventes.



b) Si la prolongación de cadena no se efectúa en tolueno/terc.butanol sino en una mezcla de dimetilformamida y terc.butanol bajo una proporción de NCO/NH_2 de 1,00 entonces se obtienen asimismo, en limpia reacción, unas poliúreas de alto peso molecular. La viscosidad de las soluciones al 20 % asciende a 21°C a 4.850 cP. Después de la metilolación con metilenglicolmonometiléter se reduce la viscosidad a 3.200 cP. Por calentamiento de las películas obtenidas de esta solución en presencia de 0,5 % en peso del semiamida del ácido maléico de 1 mol de anhídrido de ácido maléico y 1 mol de di-n-butilamina se obtienen revestimientos reticulados que son insolubles en dimetilformamida.

Ejemplo 4

Este ejemplo muestra que, sorprendentemente, las poliuretan-poliúreas metiloladas con contenidos extremadamente altos de grupos úrea se pueden transformar en polvos totalmente libres de pegajosidad y flúidos.

La solución obtenida según el ejemplo 3 b) se goteó, después de la metilolación, en 1.700 partes en peso bajo agitación en una solución de ζ -caprolactama en H_2O (proporción molar 1 : 6). Después de efectuada la reacción se le agregó al preparado de reacción 400 partes en agua. Después de 5 horas se había sedimentado un polvo no pegajoso, que se separó por filtración, se agitó varias veces con agua librándose así de la ζ -caprolactama.

Soluciones al 10 % de este polvo seco en tolueno/terc.butanol (1 : 1) secan sobre sustratos de madera, metal, material sintético, textiles y cueros a revestimientos elásticos y duro, totalmente sólidos a la luz que se pueden reticular por los efectos de calor; la viscosidad interior de las solu-



ciones 0,5 % de este polvo en dimetilformamida asciende a 0,85: Los polvos secados, fluidos, no pegajosos, se reticulan a 180°C a cuerpos moldeados insolubles.

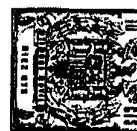
Ejemplo 5

5 200 partes en peso (0,1 mol) de un propilenglicolpoli-
éter con un índice OH 56 se deshidrataron durante 30 minutos
a 130°C en vacío, se enfrió a 110°C y se mezcló con 0,2 partes
en peso de octoato de estaño II y 44,4 partes en peso (0,2
10 mol) de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohe-
xano. La temperatura ascendió aquí, en el plazo de 1 minuto,
a 123°C. Después de 4 minutos había terminado la formación
de prepolímero. El prepolímero de NCO se diluyó con 100 par-
tes en peso de tolueno, la solución se enfrió a 25°C y en el
15 plazo de 20 minutos se goteó bajo agitación una solución de
11,6 partes en peso de hexametildiamina en 630 partes en
peso de tolueno y 314 partes en peso de terc.butanol. La so-
lución clara como el agua formada de una poliuretano-poliúrea
conteniendo segmentos de poliéter se metilolizó análogo al
ejemplo 1 D. La solución aproximadamente al 20 % estaba to-
20 talmente libre de cuerpos gelificados, era estable al almace-
namiento y tenía una viscosidad de 350 cP a 21°C.

Aplicando la solución obtenida según este ejemplo sobre
sustratos de vidrio, chapa, madera o material sintético, se
obtienen, después de evaporar el disolvente, después de 10 mi-
25 nutos a 160°C, unos recubrimientos reticulados, blandos, to-
talmente transparentes con alta solidez a la luz.

Ejemplo 6

El prepolímero del ejemplo 1B se hizo reaccionar análo-
go al ejemplo 1D, en cada caso, con 0,1 mol de los agentes
30 prolongadores de cadena:



- a) m-xililendiamina (13,6 partes en peso),
- b) 4,4'-diaminociclohexano (11,4 partes en peso),
- c) hidrato de hidrazina (5 partes en peso).

Seguidamente se metilolizó con

- 5 a) 0,48 Moles de $C_2H_5-O-CH_2-OH$
- b) 0,48 Moles de CH_2OH
 CH_2-O-CH_2OH
- c) 0,6 Moles de CH_2-O-CH_2OH
 CH_2-O-CH_2OH
10 CH_2-O-CH_2OH

en el transcurso de 4 horas a 50°C en presencia de 2 partes en peso de trimetilhexahidrotriazina.

Se obtuvieron asimismo soluciones aproximadamente a 19% totalmente claras, estables al almacenamiento, de poliuretano-poliúreas de alto peso molecular parcialmente metilolizadas, o bién poliuretano-polihidrazodicarbonamidas que estaban totalmente libres de cuerpos gelificados y que tenían las siguientes viscosidades:

- 15 a) 950 centi Poise / 25°C
- 20 b) 1150 centi Poise / 25°C
- c) 930 centi Poise / 25°C

Si en cada caso 100 partes en peso de las soluciones de poliuretano-poliúrea o bien poliuretano-poliúrea-polihidrazodicarbonamida metiloladas, de alto peso molecular, obtenidas en este ejemplo, se introducen y agitan rápidamente en cada caso en 5 partes en peso de un biurettriisocianato de 3 moles de hexametilendiisocianato o bién 3 moles de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y 1 mol de agua y las mezclas se aplican sobre sustratos de vidrio, chapa o madera, se obtienen revestimientos de laca o bien recu-

25

30



brimientos reticulados, blandos, resistentes a la abrasión de máxima solidez a la luz.

Ejemplo 7

5 Análogo al ejemplo 1 B se preparó un prepolímero de 167 partes en peso de un poliéster con un peso molecular de 1.670 de ácido adípico, 2,2-dimetilpropandiol y hexandiol (proporción molar 1 : 1 : 1,2) y 44,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano. El prepolímero se recogió en 100 partes en peso de tolueno y después
10 de agregar otras 22,2 partes en peso de diisocianato monómero se goteó la mezcla de diisocianato-prepolímero a temperatura ambiente en una solución de 42 partes en peso de 4,4-diaminodieciclohexilmetano en 451 partes en peso de tolueno y 551 partes en peso de terc.butanol. La solución, aproximadamente al
15 20 %, que se forma del producto de poliadición, que a 25°C tenía una viscosidad de unos 3.780 cP se mezcló entonces con 33 partes en peso del semiacetal líquido $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{OH}$ y una parte en peso de dimetilbenzilamina y se metilolizó durante 1,5 horas a 50°C.

20 La solución metilolada tenía una viscosidad de 2,852 cP/25°C.

Las películas obtenidas de la solución se pueden reticular calentando a unos 120°C y muestran entonces en percloroetileno solamente un esponjamiento de aproximadamente un 8 - 9
25 % en sus dimensiones de longitud y anchura.

Ejemplo 8

30 Se procedió análogo al ejemplo 7, como diisocianato se empleó una cantidad equivalente de 4,4'-diisocianato-dieciclohexilmetano y antes de la prolongación de cadena no se agregó ningún diisocianato monómero. La prolongación de cadena se



efectuó con 17 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano.

La solución tenía, después de la metilolación, una viscosidad de 577 cP/25°C.

5 Las películas obtenidas según este ejemplo muestran una excelente solidez a la luz y reticulan hasta sin adición de ácido por almacenamiento a temperatura ambiente en el plazo de 4 meses. Las muestras de película se han vuelto entonces insolubles también en dimetilformamida hirviendo. Su valor de esponjamiento en dimetilformamida se ha reducido considerablemente en comparación con las películas sin reticular. En tricloroetileno se presentan, después de efectuada la reticulación, solamente variaciones en las dimensiones de longitud y anchura de aproximadamente un 55 % (película sin reticular aproximadamente un 102 %).

15

Ejemplo 9

Análogo al ejemplo 1 D se preparó una poliuretano-poliúrea de 200 partes en peso de un ácido adípico-etilenglicolpoliéster con el índice OH 56.

20

a) una mezcla de 22,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y 16,8 partes en peso de hexametilendiisocianato,

b) 37,6 partes en peso de m-xililendiisocianato,

c) 42 partes en peso de trimetilhexametilendiisocianato,

25

d) 58 partes en peso de un telómero de isocianato, obtenido según la patente francesa 1 593 137, de hexametilendiisocianato y acetato de vinilo que contenía un 40 % de acetato de polivinilo injertado y se había disuelto en hexametilendiisocianato en exceso (contenido NCO de la solución 29 %; proporción en hexametilendiisocianato 58 % en peso),

30



e) Una mezcla de 25 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 22,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano,
f) una mezcla de 17,4 partes en peso de 1-metilbenceno-2,4-diisocianato y 22,4 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano,
y 16,5 partes en peso de 1-amino-3,5,5-trimetil-5-amino-metilciclohexano como agente prolongador de cadena empleando una mezcla de, en cada caso, 250 partes en peso de dimetilformamida y 250 partes en peso de terc.butanol como disolvente. A continuación se metiló en cada caso con 0,48 moles (30 partes en peso de $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-OH}$ y 2 partes en peso de trimetilhexahidrotiazina durante 3 horas. Se formaron soluciones estables al almacenamiento con las siguientes viscosidades:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| a) 750 cP / 25°C | d) 1400 cP / 25°C |
| b) 1350 cP / 25°C | e) 1380 cP / 25°C |
| c) 810 cP / 25°C | f) 1200 cP / 25°C |

Ejemplo 10

Un cuero de grano de vaca con curtido al cromo, previamente teñido con colorante de anilina en la tina, se imprimó por aplicación por pulverización con un preparado de imprimación de 150 partes en peso de la solución de poliuretano-poliureametilolada, al 20 % en peso, descrita en el ejemplo 1 D), 600 partes en peso de metiletilcetona, 170 partes en peso de etilglicol y 80 partes en peso de tolueno.

Sobre el cuero de "anilina" así imprimado se aplicó, por pulverización, el preparado de apresto mencionado a continuación: 110 partes en peso de la solución de poliuretano-poliúrea metilolada, empleada en la imprimación y obtenida



según el ejemplo 1 D; 80 partes en peso de una solución al 10 % de lana coloidal soluble en éster, usual en el mercado, en acetato de etilo, que como solución al 10 % en acetato de butilo (pureza 98/100 %) tiene una viscosidad de 5.000 cP);
5 570 partes de metiletilcetona; 160 partes en peso de etilglicol; 80 partes en peso de tolueno.

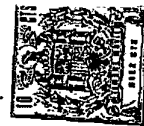
Después de un período de secado de algunos minutos a 60 °C se obtuvo un recubrimiento de brillo sedoso que no influencia el aspecto natural del cuero teñido, pero que, sin embargo, reduce su sensibilidad contra la humedad y suciedad.
10

Ejemplo 11

Cuero al cromo anteriormente curtido se imprimó con un preparado de imprimación de 200 partes en peso de un colorante de cobertura de cuero caseínico, usual en el mercado,
15 que además de un 55 % de dióxido de titanio y un 6 % de caseína, contenía un 18 % de los plastificantes usuales para caseína, 180 partes en peso de una dispersión acuosa de polímero, usual en el mercado, con un 40 % de copolímero de butadieno acrilnitrilo y 620 partes en peso de agua, por aplicación por
20 muñequilla y ulterior planchado a 70°C y 150°C y se imprimó con una ulterior aplicación a muñequilla.

A continuación se imprimó el cuero mediante un segundo preparado de imprimación compuesto de 100 partes en peso del preparado de imprimación antes descrito; 70 partes en peso de
25 una solución de caseína con plastificante usual para caseína, usual en el mercado; 120 partes en peso de dispersión de polímero empleada en el preparado de muñequilla, y 710 partes en peso de agua, en 2 aplicaciones por pulverización con ulterior planchado a 70°C y 150°C.

30 Sobre el cuero así imprimado se aplicó la solución de po



liéster poliuretano poliúrea metilolada, descrita en el ejemplo 1 D, mediante 2 aplicaciones de pulverización ligera. Un cuero aprestado con una cantidad equivalente con un producto de poliadición no metilolado no solamente mostraba una peor solidez a la luz y estabilidad térmica, sino además una resistencia a la abrasión y una adhesión considerablemente peores sobre la imprimación.

- N O T A -

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 28 de febrero de 1973, bajo el número P 23 09 862.6, 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 PRODUCTOS DE POLIADICION DE DIISOCIANATO N-METILOLADOS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de productos de poliadición de diisocianato N-metilolados, caracterizado por que productos de poliadición de diisocianato, en mezcla con disolventes orgánicos inertes y alcoholes terciarios, se hacen reaccionar con formaldehído o medios cededores de formaldehído, en caso dado en presencia de catalizadores de metilolación básicos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

5

10

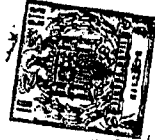
15

20

25

30

MG



rizado porque como sustancias cededoras de formaldehido se em
plean semiacetales del formaldehido.

5

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracte-
rizado porque los semiacetales del formaldehido se emplean en
presencia de N-metilol-caprolactama, -butirolactama ó -vale-
rolactama.

4ª.- Procedimiento para la obtención de productos de
poliadición de diisocianato N-metilolados, tal y como queda
sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10

Esta Memoria consta de 39 hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid 27 FEB. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. LÓPEZ ACEBO Y MCSET
A. p. Firmado: L. Gaeta Fernández

ME