

424090



PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 14 786-Spa.

24090

F.C 10-12-75

Int. Cl.: C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención en forma continua de poliuretánúreas dispersas.

=====

Solicitante:

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

=====

Por la publicación alemana DOS 1.645.656 se conoce la obtención de dispersiones acuosas de poliuretano estables mezclando un polímero de poliuretano, que lleva grupos isocianatos, con agua, enfriamiento de la mezcla a -5 a + 20°C y adición de

5



un agente prolongador de cadena bajo agitación. En este procedimiento es necesario emulsionar primeramente el polímero y después, en estado emulsionado, someterle a la reacción de prolongación de cadena. Este procedimiento exige, por una parte, la obtención de una emulsión de prepolímero estable que se ha de mantener asimismo estable durante la ulterior reacción prolongadora de cadena, por otra parte, ésta no se puede realizar en forma continua y, finalmente, casi es imposible influenciar el tamaño de partícula de la dispersión formada. El objeto de la presente invención es un procedimiento continuo para la obtención de poliuretánúreas en forma dispersada. El procedimiento trabaja con rendimientos volumen/tiempo muy altos, es de realización sencilla y suministra dispersiones en cualquier grado de finura deseado.

El procedimiento de la presente invención consiste, en general, en introducir un prepolímero de isocianato, un agente prolongador de cadena y una fase acuosa líquida a una temperatura superior al punto de fusión e inferior al punto de descomposición del prepolímero de isocianato y el agente prolongador de cadena en forma continua y por separado en una zona de alta turbulencia, producir la poliadición de isocianato a la poliuretánúrea, y la formación de una dispersión en esta zona, la extracción en forma continua de la dispersión de poliuretánúrea en la fase acuosa de la zona de alta turbulencia y, en caso dado, aislar de ella las poliuretánúreas sólidas, también en forma de partículas finas.

En el sentido de la invención, bajo prepolímeros de isocianatos se han de entender los productos de reacción de diisocianatos con compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno activos del peso molecular entre 400 a

424090

- 3 -



10.000 aproximadamente, que contienen como mínimo 2 grupos NCO por molécula. Esto significa que, durante la reacción, por molécula de hidrógeno activo deben estar presente como mínimo 2 moles de grupos NCO.

5 Tales prepolímeros de isocianato son conocidos. Para su obtención se hacen reaccionar por lo general polioles del correspondiente peso molecular con di- ó poliisocianatos.

10 Polioles especialmente adecuados tienen un peso molecular de 400 a 10.000, preferentemente de 1.000 a 10.000 y 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula. Como polioles se emplean con preferencia los poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos y poliesteramidas. Ejemplos de poliésteres adecuados son los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes y en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. En lugar de los ácidos polycarboxílicos libres se pueden emplear, para la obtención de los poliésteres, también los correspondientes anhídridos de ácido polycarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido polycarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos polycarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, está sustituidos por átomos de halógeno y/o estar insaturados.

15 Como ejemplos sean mencionados:

20 Acido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endo

25

30



metilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dimeros y trimeros tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandi-
5 diol-(1,6), octandi-ol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propan-
10 diol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar una proporción
15 de grupos carboxilo terminales. También se pueden emplear los poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactama o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxica-
proico.

20 Ejemplos de poliéteres adecuados con 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico, o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 o por adición de estos epóxidos, en caso dado,
25 en mezcla o consecutivamente, a componentes de partida con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) o -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Para la presente inven-
30

424090

- 5 -



5 ción también entran en consideración los poliéteres de suro
sa, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación
alemana DAS 1.176.358 y DAS 1.064.938. Frecuentemente es pre
ferente el empleo de poliéteres en los cuales los grupos hi-
droxilo son predominantemente grupos hidroxilo primarios (has
10 ta un 90 % en peso, basado en todos los grupos hidroxilo pre
sentes en el poliéter). También son adecuados los poliéteres
modificados por polímeros de vinilo, tal y como se forman,
por ejemplo por polimerización de estireno, acrilnitrilo en
presencia de poliéteres (patentes US 3 383 351; 3 304 272,
3.523.093; 3.110.695; patente alemana 1.152.536), así como
los polibutandienes que llevan grupos OH.

15 De entre los poliéteres sean mencionados especialmente
los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo
y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído,
ácidos aminocarboxílicos o amino alcoholes. Según los co-com
ponente se trata en los productos obtenidos de politioéteres
mixtos, ésteres de poliéter o amidas de poliéster.

20 Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo,
los compuestos obtenibles de glicoles, tales como dietilen-
glicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxietoxi-difenildimetilmeta-
no, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de
acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados
según la presente invención.

25 Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilos entran
en consideración aquellos de clase en sí conocidas, por ejem-
plo, los que se pueden obtener por reacción de dioles tales
como propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6),
dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbo-
30 natos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o feneno.



Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos polivalentes saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes, saturados e insaturados, diaminas, poliaminas y sus mezclas, preferentemente los condensados lineales.

Según la presente invención también se pueden emplear los compuestos polihidroxílicos que contienen grupos uretano o úrea, así como los polioles naturales, en caso dado, modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, fécula. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído, o también con resinas de úrea-formaldehído.

Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, Volúmen XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology" editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, Nueva York, Londres; tomo I, 1.962, páginas 32 - 42 y páginas 44 - 54 y tomo II, 1.964, páginas 5 - 6 y 198 y 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45-71.

Como di- o poliisocianatos para la reacción de los polioles a los prepolímeros que contienen grupos isocianato entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos (véase Ann. 562 páginas 75 - 136), por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y 1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-

424090

- 7 -



-ciónhexano (DAS 1.202.785), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o 4,4'-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetano-2,4' y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-triiisocianato, polifenilpolimetilen-poliisocianatos (obtenidos por condensación de anilina-formaldehído y ulterior foscogena-
10 ción según las patentes británicas 874.430 y 848.671), aril-poliisocianatos perclorados (véase publicación alemana DAS 1.157.601), poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida (véase patente alemana 1.092.007), diisocianatos según la patente US 3.492.330, poliisocianatos con grupos alofanatos (ve-
15 se patente británica 994.890, patente belga 761.626 y solicitud de patente holandesa 7.102.524). Poliisocianatos que llevan grupos isocianurato (véase patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394; publicaciones alemanas DOS 1.929.034 y 2.004.048), poliisocianatos con grupos uretano (véase paten-
20 te belga 752.261; patente US 3.394.164), poliisocianato con grupos úrea acilados (vease patente alemana 1.230.778), poliisocianatos con grupos biuret (véase patente alemana 1.101.394, patente británica 889.050; patente francesa 7,017.514), poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización (vease
25 patente belga 723.640), poliisocianatos con grupos éster (vease patentes británicas 956.474 y 1.072.956; patente US 3.567.763; patente alemana 1.231.688), productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales (véase patente ale-
mana 1.072.385).

30 La obtención de los prepolímeros que contienen grupos



isocianato a partir de los polioles y los isocianatos es conocido (vease R. Vieweg, A. Höchtlen, Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Polyurethane. Carl-Hanser-Verlag München, 1.966, páginas 84 - 45).

5 Los agentes prolongadores de cadena para prepolímeros de NCO son los compuestos que por molécula contienen como mínimo 2 átomos de hidrógeno activos según Zerewittinow, con un peso molecular de unos 18 a unos 500. Estos compuestos reaccionan con los grupos NCO del prepolímero y sintetizan por
10 enlace de varias moléculas de prepolímero de NCO de poliuretanos de alto peso molecular o poliuretán-úreas. La reacción prolongadora de cadena es asimismo conocida. Agentes prolongadores de cadena, conocidos, especialmente adecuados son: agua, aminoalcoholes con grupos OH y NH, ácidos aminocarboxílicos, ácidos aminosulfónicos y aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, incluyendo la hidrazina. Ejemplos de tales prolongadores de cadena son agua, hidrazina, etilendiamina, propilen(1,2)diamina, propilen(1,3)diamina, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina, N,N'-bis-(2-aminopropil)-etilendiamina, N,N'-bis-(2-amino-etil)-etilendiamina, N,N'-bis-(2-aminopropil)-etilendiamina, N,N'-bis-(2-aminoetil)-etilendiamina, 4,4'-dimetilamino-difenilmetano, 4,4'-dimetilamino-3,3'-dimetil-difenil-metano, 4,4'-diamino-difenilmetano, 2,4- o bien 2,6-diaminotolueno, taurina y sodio
20 N-2-sulfonatoetiletilendiamínico.

Su cantidad molar corresponde por lo general a la cantidad de los grupos NCO existentes; tiene preferencia la proporción molar entre NCO y $\sum H_K$ de 1 ($\sum H_K$ = hidrógenos activo con agente prolongador de cadena). También se pueden em-
30

424090

- 9 -



5 plear cantidades inferiores de agente prolongador de cadena (NCO : $\int H \int_K > 1$), aproximadamente hasta la proporción NCO : $\int H \int_K = 1,8$, preferentemente hasta 1,5, con lo que el peso molecular de los poliuretanos o de las poliuretánreas resulta más reducido y con ello su punto de fusión más bajo.

10 Fases acuosas son preferentemente agua o soluciones acuosas de emulsionantes. Los emulsionantes se emplean por lo general en cantidades de 0,1 a 1 % en peso. La cantidad de la fase acuosa, referido al prepolímero NCO, es preferentemente de un 50 a 80 % en peso.

Junto con, o en lugar de los emulsionantes se pueden emplear los así llamados laminadores (véase patente belga 718.029).

15 Preferentemente se efectúa la reacción a una temperatura en la que todos los reactantes están líquidos.

La temperatura, por otra parte, no deberá ser superior a la temperatura de descomposición de los productos de partida o del poliuretano formado o bien de la poliuretánrea formada.

20 Por lo general es necesario trabajar bajo una cierta sobrepresión, como mínimo por encima de la presión de vapor de los componentes volátiles. Preferentemente se realiza el procedimiento a una temperatura de 50 a 150°C. La temperatura en la zona de alta turbulencia deberá encontrarse en todos los casos por encima del punto de fusión del prepolímero de NCO.

25 Solamente entonces se obtienen productos de partículas esféricas igualadas.

30 La zona de alta turbulencia, en el sentido de la presente invención, significa en general un recinto en el que, bajo



intensa mezcla, como mínimo se hacen reaccionar 300 partes en
volumen del líquido por una parte en volumen del recinto y
por hora. Tiene preferencia un volumen de líquido de 1.200
a 5.400 partes en volumen reaccionadas por una parte en volú-
men de zona de turbulencia y hora. De esto se desprende un
5 tiempo de residencia en la zona de turbulencia de aproximada-
mente 6 a menos de 1 segundo.

Para la obtención de una zona de alta turbulencia se
emplean dispositivos en general conocidos. Por ejemplo, se
10 puede emplear una caldera de agitación con agitadores de dis-
cos e interruptores de corriente con una proporción entre diá-
metro de caldera a diámetro de agitador entre 1 : 0,9 a 1 :
0,2. Al emplear este dispositivo se puede lograr una alimen-
tación independiente introduciendo uno de los componentes
15 (por ejemplo la fase acuosa más agente prolongador de cadena)
directamente en la trompa de agitación y el otro componente
(por ejemplo el prepolímero de NCO) en el eje hueco del
agitador, de manera que ambos componentes solo se emulsionan
y la prolongación de cadena se realiza en el producto ya emul-
20 sionado.

El rendimiento mezclador en la caldera de agitación
intensa, asciende por lo general a 10^{-1} a 10^{-3} $\frac{\text{vatios}}{\text{cm}^3}$, di-
rectamente en la trompa de agitación es más elevado; por es-
ta razón este rendimiento es con un prepolímero de baja vis-
25 cosidad algunas veces suficiente para la formación de la emul-
sión.

Mucho mejor adecuado para la realización del procedi-
miento son las bombas dotadas de rotores, ante todo debido a
que el tiempo de residencia está exactamente limitado. Con
30 máquinas de homogenización centrífugas se puede lograr una

424 090

- 11 -



mezcla intensa con unos tiempos de residencia muy breves. Por esta razón tienen preferencia estos dispositivos. Tienen un rendimiento especialmente elevado. El rendimiento específico de las máquinas homogenizadoras por centrifugación asciende aproximadamente a 5 - 25 $\frac{\text{vatios}}{\text{cm}^3}$.

En la realización del procedimiento se pueden introducir los 3 componentes simultáneamente, pero sin embargo por separado en la zona de turbulencia. También es posible mezclar dos de los componentes, por ejemplo, la fase acuosa y el agente prolongador de cadena. Esto se recomienda especialmente cuando el agente prolongador de cadena es soluble en agua. También es posible introducir los componentes de reacción por distintos lugares en la zona de turbulencia. Asimismo se puede dividir la corriente de uno de los componentes en 2 corrientes parciales. Por ejemplo, el prepolímero y la fase acuosa se pueden introducir al principio de la zona de turbulencia y el agente prolongador de cadena simultáneamente desde distintos lugares, en el principio, en el centro y/o al final de la zona de turbulencia. En una forma de ejecución especialmente ventajosa se deja pasar la mezcla de reacción a través de una zona de temperatura disminuyente.

Como la reacción de prolongación de cadena a elevadas temperaturas se desarrolla con rapidez, es recomendable trabajar en las zonas de turbulencia con temperaturas altas. Para poder efectuar la reacción en forma continua con un rendimiento óptimo y, por ejemplo, variar la granulometría del producto, se pueden conectar detrás de la zona de turbulencia ulteriores zonas de turbulencia con temperatura cada vez menor. Por ejemplo, en la primera zona de turbulencia se puede mantener una temperatura por encima del punto de fusión de los



5 productos de partida y del poliuretano formado, en una zona de reacción ulterior dispuesta a continuación una temperatura alrededor del punto de fusión del poliuretano y del prepó-
límico y en una zona de enfriamiento a continuación una tem-
peratura por debajo de la temperatura de plastificación del
poliuretano o bien de la poliuretánúrea formada. La poliadi-
ción se puede interrumpir por lavado del material de reac-
ción con agua acidulada.

10 A continuación se explica el procedimiento de la in-
vención en base de 2 figuras.

15 La figura 1, muestra una disposición para la realiza-
ción del procedimiento. En un aparato mezclador (1) se in-
troducen en forma continua un prepolímico de NCO desde la
caldera de almacenamiento (10), a través de una bomba de en-
granaje (11) y la válvula (12), y simultáneamente emulsionan-
te y agente prolongador de cadena a través de las bombas de
dosificación de émbolo (6 + 7), válvulas (5), dispositivo
mezclador (4), intercambiador de calor (3) y válvula de re-
tención (2). En el dispositivo mezclador (1) se forma del
20 prepolímico de isocianato una emulsión con el prepolímico co-
mo fase dispersa. Mediante la alimentación simultánea del
agente prolongador de cadena se realiza en este aparato tam-
bién la prolongación de cadena del prepolímico. Después de
preparar la emulsión en el dispositivo mezclador (1) se pasa
25 al recipiente de reacción (14) a través de una válvula de re-
tención (13) y el medidor de pH (15). Aquí se termina la
reacción.

30 El agente prolongador de cadena se puede introducir
también a través de la bomba (7a) y la válvula de retención
(2a) directamente en el dispositivo mezclador (1) ó a través

424090

- 13 -



de la bomba (7b) y la válvula (2b) detrás del dispositivo mezclador.

También es posible alimentar en cada caso cantidades parciales a través de ambas vías. El pH es la magnitud de regulación para el gobierno de la conducción de reacción.

La figura 2, muestra otro dispositivo para la realización del procedimiento. Aquí se introduce en un aparato mezclador (6), simultáneamente a través de una extrusionadora (17), un prepolímero de isocianato y desde el depósito de almacenamiento (1) a través de la bomba dosificadora de émbolo (2), válvula de retención (2), intercambiador de calor (4), una fase acuosa y simultáneamente desde el depósito de almacenamiento (10), a través de la bomba dosificadora de émbolo (8) y válvula de retención (5), el prolongador de cadena. La emulsión producida en el aparato mezclador (6) llega al tubo de reacción del circuito calentador (9). Desde este tubo se recircula una parte de la emulsión formada al aparato mezclador (6) y el resto se pasa a través de un diagrama reductor (16) al tubo de reacción del circuito de enfriamiento (15). En este tubo se conduce una parte de su contenido a través del refrigerador (12) y la bomba centrífuga (11) en circuito para su enfriamiento y una parte se extrae a través de la caldera 13. Toda la instalación está bajo presión de nitrógeno, que se introduce desde el depósito de almacenamiento (14) al tubo de reacción (15) y a la caldera (13).

Ejemplos de ejecución empleando un dispositivo según la figura 1.

Ejemplo 1

En un aparato homogenizador rotativo de alta velocidad, volumen 0,15 litros, velocidad 6.000 rpm, rendimiento de mez-



5 cla específico 23 vatios/cm³, se introducen en forma conti-
nua un prepolímero de isocianato con un 9 % de NCO libre, a
base de un poliéster de ácido adípico/glicol del paso mole-
cular de unos 2.000, un poliéster de ácido adípico, 1,6-hexen
10 diol y neopentilglicol del peso molecular de unos 1.700 y he-
xametildisocianato, a una temperatura de 100°C y con un
rendimiento de 80 kg/hora y simultáneamente una solución acu-
sa de emulsionante (solución a 0,2 % de estirenomelamina) de
90°C, con una carga de 300 litros/hora. Ambos líquidos lle-
15 gan, independientes entre sí, directamente a la zona de mez-
clado del aparato homogenizador. Se forma una emulsión con
el prepolímero como fase dispersa. Simultáneamente reaccio-
na el prepolímero de isocianato con agua bajo prolongación
de cadena y formación de úrea. La corriente volumétrica as-
20 ciende aquí a 2.530 veces el volumen del aparato de homoge-
nización por hora. La emulsión formada se pasa a un reci-
piente de reacción donde se mantiene durante 15 minutos bajo
agitación a 90°C y después se enfría. La emulsión se separa
en una capa superior concentrada y en un suero y la capa su-
25 perior resultante que contiene un 30 - 50 % de emulsión con-
centrada es fuertemente tixotrópica. Después de retirar el
suero se puede concentrar el concentrado en secadores de ban-
dejas o de flujo hasta obtener un polvo de poliuretano. Se
obtiene así un polvo muy fino, de buena fluidez, con una gra-
nulometría de 1 - 50 μ m con un punto de fusión de 180°C.

Ejemplos 3 - 18

30 El modo de trabajo es como en el ejemplo 1, sólo que
se variaron las condiciones de ensayo, la prolongación de ca-
dena se produjo mediante adición de etilendiamina a la fase
acuosa. Indicaciones sobre las condiciones de ensayo figuran
en la tabla 1.

424090

- 15 -



T A B L A 1

| Ejemplo Nr. | Contenido de NCO en el prepolí- mero | Proporción molar NH/NCO | Grupos NCO reacciona- dos con etilendia- mina | Carga de prepolí- mero | Carga de fase acuosa |
|----------------|---|-------------------------------|---|------------------------------|----------------------------|
| | % | | % | kg/h | kg/h |
| 3 | 1,15 | 1,0 | 1,15 | 80 | 300 |
| 4 | 1,7 | 2,0 | 1,7 | 80 | 300 |
| 5 | 2,0 | 1,0 | 2,0 | 68,4 | 270 |
| 6 | 2,4 | 0,9 | 2,16 | 81,6 | 340 |
| 7 | 2,88 | 0,25 | 0,72 | 54 | 300 |
| 8 | 2,88 | 0,5 | 1,14 | 55 | 300 |
| 9 | 2,88 | 0,75 | 2,16 | 54 | 300 |
| 10 | 2,88 | 0,90 | 2,59 | 87,6 | 340 |
| 11 | 2,88 | 1,0 | 2,88 | 55 | 300 |
| 12 | 2,88 | 1,1 | 2,88 | 88,2 | 300 |
| 13 | 2,88 | 2,0 | 2,88 | 80 | 300 |
| 14 | 6,22 | 0,25 | 1,55 | 80 | 300 |
| 15 | 6,22 | 0,5 | 3,11 | 92,5 | 340 |
| 16 | 6,22 | 0,75 | 4,66 | 92,4 | 340 |
| 17 | 6,22 | 1,00 | 6,22 | 92,4 | 340 |
| 18 | 6,22 | 1,10 | 6,29 | | |

424090

- 15 bis -



| Temperatura del prepolímero | Temperatura de la fase acuosa | pH de la suspensión | Punto de sin-terización del polvo |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| °C | °C | pH | °C |
| 100 | 90 | 9 | 78 |
| 100 | 90 | 10 | 72 |
| 100 | 90 | 8,7 | 105 |
| 100 | 90 | 7,8 | 113 |
| 100 | 90 | 6 | 60 |
| 100 | 90 | 5,5 | 63 |
| 100 | 90 | 8,5 | 104 |
| 100 | 90 | 8,15 | 150 |
| 100 | 90 | 8,5 | 153 |
| 100 | 90 | 9,0 | 159 |
| 100 | 90 | 9,5 | 158 |
| 100 | 90 | 6 | 81 |
| 100 | 90 | 6 | 165 |
| 100 | 90 | 7,6 | 174 |
| 100 | 90 | 8,0 | 175 |
| | | 9,0 | 179 |

424 090



- 16 -

Ejemplo 19

Se trabajó bajo las mismas condiciones como en el ejemplo 6, pero la mitad del agente prolongador de cadena se introdujo en la zona de mezclado del dispositivo homogenizador y la segunda mitad solo después del emulsionamiento en el recipiente de reacción. El polvo obtenido es más fino que en el ejemplo 6.

Ejemplos empleando un dispositivo según la figura 2.

Ejemplo 20

En un aparato de homogenización rotativo con una velocidad de 6.000 l/min, un volumen mezclador de 0,15 litros y una potencia mezcladora específica de 23 vatios/cm³ se introducen en forma continua un prepolímero de poliurea con un 2 % de NCO libre, a base de un poliéster de ácido adípico/glicol, del peso molecular aprox. 2.000, un poliéster de ácido adípico, 1,6-hexandiol y neopentilglicol del peso molecular de unos 1.700 y hexametileno diisocianato a 120°C bajo una carga de 10 kg/h y una solución acuosa de emulsionante (solución acuosa al 0,2 % de estirenomelamina) a 100°C y con una carga de 40 kg/h en el principio de la zona de turbulencia del aparato homogenizador. El agente prolongador de cadena, 1,43 kg/h de etilendiamina como solución acuosa al 10 % se alimenta independientemente al final de la zona de turbulencia del aparato homogenizador. Del aparato homogenizador llega la emulsión formada, a 120°C, al tubo de reacción. Allí se termina la prolongación de cadena y las partículas irregularmente ovaladas o bien fibrosas formadas en el aparato de homogenización se convierten en partículas esféricas. Después de pasar el tubo de reacción se recircula una parte de la emulsión aprovechando el efecto bombeador de la máquina homogenizadora hacia el



dispositivo emulsionador. Esto permite ajustar la concentración de la emulsión independientemente del rendimiento dosificador relativo de los órganos de impulsión. Al mismo tiempo se evita así una diferencia entre el lado de presión y de succión de la máquina homogenizadora. Una cantidad de emulsión que corresponde a las cantidades de sustancias alimentadas de nuevo se pasa a través de un diafragma reductor al circuito de refrigeración, y se enfría en el tubo de reacción a 50°C. Una parte de la suspensión se conduce en circuito para acelerar la refrigeración. La sobrepresión en el dispositivo se ajusta con nitrógeno a 3 bar de manera que los componentes más volátiles no hiervan y, en caso dado, se regula mediante extracción de la suspensión a través de una válvula de la caldera de mantenimiento de presión. La suspensión obtenida se elabora como en el ejemplo 19 a un polvo de partícula fina. El punto de sinterización asciende a 105°C.

Ejemplo 21

Se trabajó bajo las mismas condiciones como en el ejemplo 20, pero se dosificaron solamente 1,1 kg/h de etilendiamina al 10 %. La proporción NH/CO asciende aquí a 0,8. El polvo, obtenido de una suspensión de partículas finas, tiene un punto de sinterización de 95°C.

- 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 9 de marzo de 1.973, bajo el

424090



- 18 -

número P 23 11 635.0, 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,
5 sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION EN FORMA CONTINUA DE POLIURETANUREAS DISPERSAS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención en forma continua de poliuretánúreas dispersas, caracterizado porque un prepolímero de isocianato, un prolongador de cadena y una fase acuosa líquida se introducen en forma continua y por separado en
10 una zona de alta turbulencia, en esta zona se produce la poliadición de isocianato a la poliuretánúrea y de esta zona de alta turbulencia se extrae en forma continua una dispersión de poliuretánúrea en fase acuosa y, en caso dado, de esta se
15 aislan las poliuretánúreas, también en forma de partículas finas.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el prepolímero de isocianato y/o el agente prolongador de cadena se alimentan a la zona de alta turbulencia
20 en varias corrientes parciales.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el producto de reacción aislado se lava ulteriormente con agua acidulada.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura en la zona de alta turbulencia
25 es de 0 a 220°C y la presión se mantiene por encima de la presión de licuefacción del componente en cada caso más volátil.



424 090

- 19 -



5ª.- Procedimiento para la obtención en forma continua de poliuretánúreas dispersas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5

Esta Memoria consta de 19 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

- 8 MAR. 1974

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

P. p. Firmado: L. Gaeta Fernández