

F.P. 16-12-75



424519

PATENTE DE INVENCION

Ref. Le A 14 929-Sp

4519

Int. Cl.: C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE
POLIURETANO ACUOSAS, LIBRES DE EMULSIONANTES, NO -
IONICAS.

=====

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

=====

Desde hace tiempo es conocido que los poliure-
tanos y las poliuretaneas se pueden emulsionar a un -
látex con ayuda de emulsionantes externos y bajo los -
efectos de altas fuerzas de cizallamiento en agua (des-
crito, por ejemplo, en la patente US 3.294.724).



424519

5 Su obtención exige un gasto industrial elevado y poseen gravosas desventajas debido al empleo de los emulsionantes externos: la reducida estabilidad contra el agua de las estructuras en forma de películas, obtenidas con estos látex, así como el estado de subdivisión insuficientemente fino que hace que el látex sedimente irreversiblemente con el tiempo.

10 Estas desventajas no las poseen los látex de ionómeros de poliuretano que, en forma de grupos iónicos incorporados, poseen un dispersador interno y que conducen a dispersiones estables de películas muy finas. Estos látex conocidos - (véase, por ejemplo, patente US 3.479.310 ó patente británica 1.076.688) reúnen dos ventajas principales:

15 1. Las excelentes propiedades de los elastómeros de poliuretano lineales, tales como alta elasticidad, elevada resistencia al rasgado, alta resistencia contra influencias hidrolíticas y agentes atmosféricos, alta estabilidad a la exposición a la luz y

20 2. Las ventajas de una elaboración a partir de medios libres de disolventes, en especial ningún peligro de incendio, ningún peligro de explosión, ninguna destrucción ó recuperación de disolventes orgánicos que pongan en peligro la salud y el ambiente, así como alta concentración del contenido en sólidos.

25 Estas dispersiones, que ya han alcanzado gran importancia industrial, tienen sin embargo, debido a su naturaleza como polielectrolitos, dos propiedades que pueden menoscabar su utilización universal: 1ª. la sensibilidad a los electrolitos, 2ª. la sensibilidad al frío.

30 También se conocen dispersiones que se describen en las publicaciones alemanas DOS 2.141.805 y 2.141.807 cuya dis



424519

persabilidad no es provocada por grupos de naturaleza iónica, sino por centros que se aprovechan de la hidrofilia de los éteres de los óxidos polietilénicos.

5 Estas dispersiones se obtienen, siempre que no contengan grupos dispersantes de naturaleza iónica, haciendo reaccionar un prepolímero de isocianato trifuncional (de un poliéter de óxido polipropilénico trifuncional y de la cantidad estequiométricamente necesaria de un diisocianato) con mezclas de alcoholes conteniendo éteres de óxido polietilénico monofuncionales de manera que por un mol de prepolímero de isocianato se emplee un mol de la mezcla de alcoholes monofuncionales. La mezcla conteniendo grupos NCO, así obtenida, se dispersa bajo los efectos de fuerzas de cizallamiento en agua y sufre un aumento del peso molecular por las reacciones, en sí conocidas, de los grupos NCO con los compuestos difuncionales (tales como, por ejemplo, diaminas).

10

15

Las estructuras en forma de película de estas dispersiones, muestran, como se indica en los ejemplos de aplicación de la DOS 2.141.805 y en el ejemplo 4 de la DOS 2.141.807, módulos de aproximadamente 5 kp/cm^2 ó bien resistencias a la tracción de unos 10 kp/cm^2 con alargamientos a la rotura de un 200 %.

20

Las exigencias a los materiales que se han de emplear para la obtención de revestimientos de alta resistencia mecánica se encuentra en una resistencia a la tracción mínima de 150 kp/cm^2 con un alargamiento a la rotura mínimo de aproximadamente un 400 %. Las dispersiones arriba descritas son por lo tanto, totalmente inadecuadas para su empleo en tales finalidades.

25

30 Mediante la presente invención se señala ahora un



424519

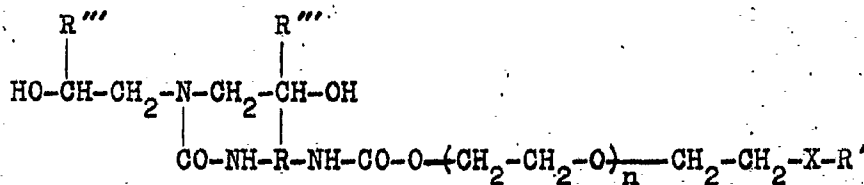
camino totalmente nuevo hacia poliuretanos autodispersables en agua y las dispersiones de poliuretano obtenibles de ellos que ya no presentan las desventajas arriba mencionadas. Los nuevos poliuretanos dispersables en agua, hallados según el procedimiento de la presente invención, se caracterizan por unidades de óxido polietilénico en posición lateral, enlazadas a través de agrupaciones características determinadas y - que garantizan la hidrofilia.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de dispersiones de poliuretano acuosas, no iónicas, libres de emulsionantes, mediante reacción de diisocianatos orgánicos con compuestos orgánicos que tengan un peso molecular de 500-6.000, que sean difuncionales para la finalidad de la reacción de poliadición de isocianato y que contengan átomos de hidrógeno terminales que sean reactivos con relación a los grupos isocianatos, pero que no contengan unidades de óxido polietilénico de cadena lateral, y con compuestos orgánicos que sean difuncionales para la finalidad de la reacción de poliadición de isocianato y que contengan átomos de hidrógeno terminales que sean reactivos con relación a los grupos isocianato, así como unidades de óxido de polietileno en cadena lateral, en caso dado, empleando simultáneamente los agentes prolongadores de cadenas en sí conocidos en la química de los poliuretanos con un peso molecular inferior a 500, así como en caso dado, empleando simultáneamente los agentes auxiliares y aditivos usuales en la química de los poliuretanos, efectuándose a) la obtención de los poliuretanos bajo condiciones anhidras y transformándose el poliuretano terminado en forma en sí conocida en una dispersión acuosa, ó b) efectuando la obtención del poliuretano en 2 etapas según



424519

el principio de prepolímero y realizando la segunda etapa, -
 compuesta de la prolongación de cadenas del prepolímero, en
 presencia de agua, caracterizado, porque el compuesto orgáni-
 co que contiene unidades de óxido de polietileno en cadena la-
 teral y son difuncionales para la finalidad de la reacción de
 poliadición de isocianato y que contienen átomos de hidrógeno
 terminales, que son reactivos con relación a los grupos iso-
 cianato, son aquellos de fórmula general



en la que R significa un resto bivalente que se obtiene por
 eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato de
 peso molecular 112 - 1.000, X significa oxígeno ó -NR"- , R'
 y R" son iguales ó diferentes y significan restos hidrocarbu-
 ro monovalentes con 1 - 12 átomos de carbono, R''' significa
 hidrógeno, ó un resto hidrocarburo monovalente con 1 - 8 áto-
 mos de carbono, y n representa un número entero de 4 - 89.

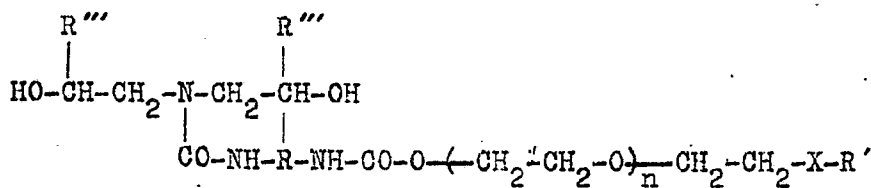
El objeto de la presente invención son asimismo las
 dispersiones de poliuretano acuosas que se obtienen según es-
 te procedimiento.

Es, por lo tanto, el objeto de la presente inven-
 ción un procedimiento para la obtención de elastómeros de po-
 liuretano no iónicos, termoplásticos, dispersables en agua,
 con estructura molecular esencialmente lineal, por reacción
 de diisocianatos orgánicos con compuestos orgánicos que sean
 difuncionales para la finalidad de la reacción de poliadición



424519

de isocianato, conteniendo átomos de hidrógeno terminales que sean reactivos con relación a los grupos isocianato, teniendo un peso molecular de 500 - 6.000 y que no contengan cadenas laterales de óxido polietilénico, con compuestos orgánicos que sean difuncionales para la finalidad de la reacción de poliadición de diisocianato, conteniendo átomos de hidrógeno terminales que sean reactivos con relación a los grupos isocianato y que contengan unidades de óxido polietilénico en cadena lateral, en caso dado bajo adición de agentes prolongadores de cadena con un peso molecular inferior a 500, así como, en caso dado, bajo adición de los agentes auxiliares usuales y aditivos empleados en la química de los poliuretanos, caracterizado porque los compuestos orgánicos empleados, que son difuncionales para la finalidad de la reacción de poliadición de isocianato, conteniendo átomos de hidrógeno terminales que sean reactivos con relación a los grupos isocianato y contengan unidades de óxido de polietileno en cadena lateral, son aquellos de fórmula general



en la que R significa un grupo bivalente tal y como se obtiene por eliminación de grupos isocianato de un diisocianato - del peso molecular 112 - 1.000, X significa oxígeno ó -NR''', R' y R'' son iguales ó diferentes y significan restos hidrocarburo monovalentes con 1 - 12 átomos de carbono, R''' significa hidrógeno ó un resto hidrocarburo monovalente con 1 - 8 áto-



424519

mos de carbono y n significa un número entero de 4 - 89.

El objeto de la presente invención son finalmente también los poliuretanos que se obtienen según el presente procedimiento.

5 Diisocianatos orgánicos adecuados para el procedimiento de la presente invención son aquellos de fórmula general $R(NCO)_2$, donde R significa un resto orgánico que se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato orgánico del peso molecular 112 - 1.000, preferentemente 10 140 - 400. Diisocianatos adecuados, especialmente preferentes para el procedimiento de la presente invención, son aquellos de la fórmula general indicada, donde R significa un resto hidrocarburo alifático bivalente con 4 - 18 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático bivalente con 5 - 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático bivalente con 15 6 - 15 átomos de carbono ó un resto hidrocarburo aralifático con 7 - 15 átomos de carbono. Representantes típicos de los diisocianatos orgánicos adecuados preferentemente para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-20 -3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexano, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, ó también los diisocianatos aromáticos, tales como el 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, las mezclas compuestas de estos isómeros, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-diisocianatonaftalina, etc.

25 Compuestos adecuados para el procedimiento de la presente invención, con un peso molecular en el margen de 500 - 6.000, preferentemente 600 - 3.000, que son difuncionales para el objeto de la reacción de poliadición de isocianato y - 30



424519

que contiene grupos finales que son reactivos con isocianato, son especialmente:

5
1. Los dihidroxipoliésteres, en sí conocidos en la química de los poliuretanos, de los ácidos dicarboxílicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, etc. y los dioles, tales como por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-1,2, propilenglicol-1,3, dietilenglicol, butandiol-1,4, hexandiol-10
-1,6, octandiol-1,8, neopentilglicol, 2-metilpropanediol-1,3, ó los distintos bishidroximetilciclohexanos isómeros;

15
2. Las polilactonas, en sí conocidas en la química de los poliuretanos, tales como por ejemplo, los polímeros de la ϵ -caprolactona iniciados de los alcoholes bivalentes arriba mencionados;

20
3. Los policarbonatos, en sí conocidos en la química de los poliuretanos, tal y como se obtienen por reacción, por ejemplo, de los dioles arriba mencionados con diarilcarbonatos ó fosgeno;

25
30
4. Los poliéteres, en sí conocidos en la química de los poliuretanos, tales como por ejemplo, los polímeros ó bien copolímeros de óxido estirénico, óxido propilénico, tetrahidrofurano, óxido butilénico ó epíclorhidrina, obtenidos bajo empleo de moléculas iniciadoras bivalentes, tales como agua, los dioles arriba mencionados ó las aminas que lleven 2 enlaces N-H. En una cierta proporción también se puede emplear óxido etilénico bajo la condición que el poliéter empleado contenga como máximo aproximadamente un 10 % de óxido etilénico. Por lo general, se emplean sin embargo aquellos poliéteres que se obtuvieron sin el empleo simultáneo de óxido

424519



etilénico;

5. Los politioéteres, politioéteres mixtos, politioéterésteres, en sí conocidos en la química de los poliuretanos;

5 6. Los poliacetales, en sí conocidos en la química de los poliuretanos, por ejemplo, de los dioles arriba mencionados y formaldehído;

10 7. Los ésteres de poliéteres difuncionales que llevan en posición final grupos reactivos con relación a los grupos isocianato.

Con preferencia se emplean en el procedimiento de la presente invención dihidroxipoliésteres, dihidroxipolilactonas y dihidroxipolicarbonatos.

15 Como prolongadores de cadenas, con un peso molecular inferior a 500, a emplear simultáneamente en el procedimiento de la presente invención para la obtención de los poliuretanos que se pueden dispersar sin ayuda de agentes dispersantes, entran, por ejemplo, en consideración los dioles de bajo peso molecular descritos para la obtención de los dihidroxipoliésteres, ó también las diaminas, tales como diaminoetano, 1,6-diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diaminodíciclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-propilendiamina, ó también hidrazina, hidrazidas de aminoácidos, hidrazidas de ácidos semicarbazidocarboxílicos, bis-hidrazidas y bis-semicarbazidas.

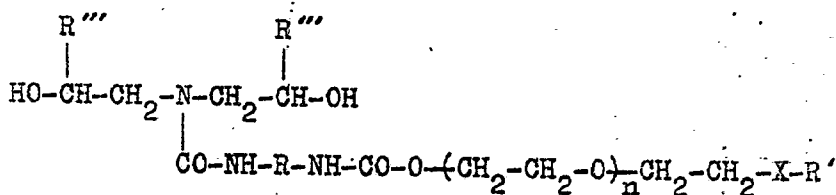
25 Una característica esencial de la invención en la sintetización de los poliuretanos autodispersables, es el empleo simultáneo de compuestos orgánicos que lleven átomos de hidrógeno reactivos con relación a los grupos isocianato, con

30

424519



unidades de óxido etilénico en cadena lateral, de fórmula general



10 en la que R significa un resto bivalente, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato del peso molecular 112 - 1.000, X significa oxígeno ó --NR"--, R y R" son iguales ó diferentes y significan restos hidrocarburos monovalentes con 1 - 12 átomos de carbono, R''' significa hidrógeno, ó un resto hidrocarburo con 1 - 8 átomos

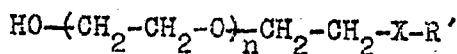
15 de carbono y n significa un número entero de 4 - 89.

Estos compuestos, que son esenciales para la invención, se denominan a continuación prolongadores de cadenas hidrófilos.

20 La obtención de los prolongadores de cadenas hidrófilos se puede efectuar, por ejemplo, de la siguiente manera:

Primeramente se preparan, en forma conocida, alcoholes monovalentes ó fenoles monovalentes, de fórmula general: R'-X-H (X = O), ó bien por etoxilación de aminas secundarias de fórmula general R'-X-H (X = NR'') se preparan los correspondientes alcoholes monovalentes que llevan unidades oxipoli

25 etileno de fórmula



30 Aquí, R' y R'' significan restos hidrocarburos iguales ó dife-



424519

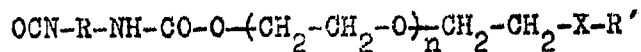
rentes, especialmente restos alquilo $C_1 - C_{10}$, restos cicloalquilo $C_4 - C_8$, restos arilo $C_6 - C_{12}$ ó restos aralquilo $C_7 - C_{10}$.

5 Alcoholes ó bien fenoles adecuados, son, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, n-hexanol, n-decanol, isopropanol, terc.-butanol, fenol, p-cresol, ó alcohol bencílico.

10 Ejemplos de aminas secundarias adecuadas son, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, N-metil-hexilamina, N-etil-decilamina, N-metil-anilina, N-etil-bencilamina, ó N-metil-ciclohexilamina.

15 La cantidad de óxido etilénico a injertar puede variar entre amplios límites. Por lo general, las cadenas de óxido polietilénico se componen de 5 - 90, preferentemente 20 - 70 unidades de óxido etilénico.

20 En una segunda etapa de reacción, se efectúa la reacción de los alcoholes monovalentes así obtenidos, que llevan unidades de óxido polietilénico, con un elevado exceso de los diisocianatos mencionados arriba en forma de ejemplo, de fórmula general $R(NCO)_2$, bajo ulterior eliminación del exceso de diisocianato, al monoisocianato correspondiente que lleva unidades de óxido polietilénico de fórmula general



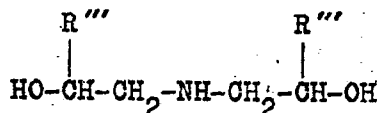
25 En esta segunda etapa de reacción, el diisocianato se emplea preferentemente en un exceso de 2 a 10 veces molar, preferentemente 3 a 4 veces molar, para evitar la formación de los correspondientes bis-uretanos libres de grupo NCO. Esta segunda etapa de reacción, se efectúa preferentemente por
30 adición de un alcohol monovalente, que lleve unidades de óxi



do polietilénico, al diisocianato presentado.

La reacción se efectúa a 70 - 130°C. La ulterior -
eliminación del exceso de diisocianato se efectúa ventajosa-
mente mediante destilación en capa delgada, en vacío, a 100 -
- 180°C.

En una tercera etapa de reacción, se obtiene enton-
ces el prolongador de cadena hidrófilo, por reacción de los
monoisocianatos, que llevan unidades de óxido polietilénico,
descritas, con dialcanolaminas de fórmula general



en la que R''' tiene el significado ya mencionado. En esta ter-
cera etapa de reacción, los participantes en la reacción se
emplean preferentemente en proporciones cuantitativas este-
quiométricas. Esta tercera etapa de reacción, se realiza pre-
ferentemente a temperaturas que se encuentran entre 0 - 50,
especialmente 15 - 30°C. Dialcanolaminas adecuadas de la fór-
mula general mencionada son, por ejemplo, dietanolamina, di-
propanolamina, (R''' = CH₃) ó bis-(2-hidroxi-2-fenil-etil)ami-
na.

En el procedimiento de la presente invención, para
la obtención de los poliuretanos autodispersables, ó bien pa-
ra la obtención de dispersiones de poliuretano no iónicas, es
una característica esencial el empleo de elementos exclusiva-
mente difuncionales. Según los conocimientos en la química de
los látex altamente polímeros puede, sin embargo, en ciertos
casos, producir el empleo simultáneo de cantidades muy peque-

424519



5 ñas de compuestos trifuncionales de bajo peso molecular, tales como por ejemplo isocianatos trifuncionales ó agentes prolongadores de cadena trifuncionales, una mejora del cuadro de propiedades. Sin embargo, tales componentes trifuncionales no debieran emplearse en cantidades que se encuentren por encima de un porciento equivalente, referido a todos los componentes de sintetización que participan en la reacción de poliadición.

10 La realización del procedimiento de la presente invención para la obtención de los poliuretanos autodispersables se puede realizar según métodos en sí conocidos en la química de los poliuretanos, tanto según el procedimiento de una sola etapa, como también según el procedimiento de 2 etapas (procedimiento de prepolímero).

15 En la obtención de los poliuretanos autodispersables, los participantes en la reacción se emplean en una proporción equivalente de grupos isocianatos con relación a grupos que son reactivos con grupos isocianatos, de 0,8 : 1 a 2,5 : 1, preferentemente entre 0,95 : 1 y 1,5 : 1.

20 Al emplear un exceso de NCO se forman, naturalmente compuestos que llevan grupos NCO que, en su transformación en una dispersión acuosa, siguen reaccionando con el agua, bajo prolongación de cadena, al producto final dispersado. Por lo tanto, la proporción equivalente de arriba contiene todos los componentes que participan en la sintetización de los poliuretanos de la presente invención, inclusive los agentes prolongadores que llevan grupos amino empleados en forma de soluciones acuosas (véase el método descrito a continuación para la obtención de dispersiones de poliuretano por el procedimiento de prepolímero), pero no, sin embargo, la proporción del agua
25
30 empleada para la dispersión de los poliuretanos que reacciona



- 14 -
424519

con los compuestos que llevan grupos NCO, en caso dado, presentes, bajo reacción de prolongación de cadena.

5 En la realización del procedimiento de la presente invención se emplean los prolongadores de cadena hidrófilos en tales cantidades de manera que en el poliuretano terminado se encuentren un 3 - 30, preferentemente 5 - 20 % en peso de segmentos polietilénico en posición lateral.

10 Tanto en la realización del procedimiento de una sola etapa, como en el de dos etapas, se puede trabajar en presencia ó bajo ausencia de disolventes. Disolventes adecuados, especialmente cuando, como mas abajo se describe, se desea durante, ó a continuación de la obtención de poliuretano, la transformación de los poliuretanos en una dispersión acuosa, son los disolventes miscibles con agua, inertes con relación a los grupos isocianatos, con un punto de ebullición inferior a 100°C., por ejemplo, acetona ó metiletiletetona.

15 En la realización del procedimiento de una sola etapa se mezclan preferentemente los compuestos difuncionales, mencionados mas arriba bajo 1 a 7, que llevan en posición final grupos reactivos con relación a los grupos isocianato, del peso molecular 500 - 6.000, con los prolongadores de cadena hidrófilos, así como los prolongadores de cadena en caso dado, a emplear simultáneamente con un peso molecular inferior a 500. Los prolongadores de cadena a emplear en caso dado simultáneamente en el procedimiento de una sola etapa, con un peso molecular inferior a 500, son especialmente los dióles mencionados mas arriba bajo 1 en la obtención de los dihidroxipoliésteres. A la mezcla así obtenida se le agregan a continuación los componentes diisocianato bajo ausencia de disolventes, después de lo cual la mezcla de reacción se hace reac

20

25

30

424579



5 cionar preferentemente a temperaturas que se encuentran entre 50 - 150°C, en caso dado, después de agregar los catalizadores en sí conocidos en la química de los poliuretanos. La cantidad de los componentes diisocianatos se selecciona de manera que exista una proporción NCO/OH de 0,8 a 1,05. Durante la reacción aumenta la viscosidad de la mezcla de reacción, de manera que poco a poco se le agrega a la mezcla uno de los disolventes mencionados. Finalmente se obtiene una solución orgánica de poliuretano, terminado de reaccionar, cuya concentración se ajusta preferentemente a un 10 - 50, especialmente 10 - 40 % en peso de materia sólida.

10 La transformación de los elastómeros de poliuretano disueltos en una dispersión acuosa se efectúa entonces convenientemente por adición de agua a la solución agitada. Aquí se pasa en muchos casos a través de la fase de una emulsión de agua-en-aceite, después de lo cual, bajo vencimiento simultáneo de un máximo de viscosidad, se presenta la transformación en una emulsión de aceite-en-agua. Después de retirar destilativamente el disolvente, queda una dispersión estable puramente acuosa.

20 En la realización del procedimiento de 2 etapas se prepara primeramente, en la fusión de diisocianato en exceso, un compuesto de alto peso molecular con grupos reactivos con relación a los grupos isocianato de la clase mencionada, por ejemplo, bajo 1 a 7, así como prolongador de cadena hidrófilo, manteniendo una proporción NCO/OH de 1,1 : 1 a 3,5 : 1, preferentemente 1,2 : 1 a 2,5 : 1, bajo ausencia de disolventes ó también ya en presencia de disolventes, un NCO-prepolímero que, a continuación, bajo ausencia de disolventes, es recogido preferentemente en un disolvente adecuado. La solución así

424519



obtenida del prepolímero se puede hacer reaccionar entonces en forma en sí conocida con el agente prolongador de cadena de la clase mencionada mas arriba como ejemplo, con un peso molecular inferior a 500.

5 Para la obtención de las dispersiones de poliuretano según la presente invención se recomienda una variante especial del procedimiento de 2 etapas en la que la solución - descrita del NCO-prepolímero se mezcla con la solución del agente prolongador de cadena - aquí se emplean como prolongadores de cadena preferentemente las mencionadas diaminas ó bien derivados de hidracinas - en reducidas cantidades de agua ó de una mezcla de agua/disolvente de manera que la proporción de NCO/NH se encuentre entre 2,5 y 1,05. Esta reacción se puede efectuar a temperatura ambiente ó también preferentemente a 25 - 60°C. Mediante ulterior adición del agua restante y ulterior eliminación del disolvente, se obtiene finalmente la dispersión del poliuretano.

10

15

En esta variante del procedimiento también es sin embargo posible disolver el prolongador de cadena en la cantidad total del agua finalmente presente en la dispersión (50 - 200 % en peso, referido al poliuretano sólido).

20

En principio se pueden transformar los elastómeros de poliuretano de la presente invención también en otra forma en dispersiones. Sea mencionada aquí, como ejemplo la dispersión, sin el empleo de disolventes, por ejemplo, por mezcla de la fusión de elastómero con agua en aparatos que puedan - producir un elevado gradiente de fuerzas de cizallamiento, - así como el empleo de cantidades muy reducidas de disolventes, para plastificar al elaborar en los mismos aparatos, además - la ayuda de agentes de dispersión no mecánicos, tales como on

25

30

424519



das de sonido de frecuencia extremadamente alta. Finalmente, en los materiales de poliuretano también es posible la prolongación de cadena después de la transformación del prepolímero en una emulsión acuosa.

5 Los poliuretanos dispersados según la presente invención tienen un tamaño de partícula medio de 0,5 μ a 5 μ , preferentemente 100 - 500 μ , donde naturalmente el efecto óptico de dispersión ó de Tyndall comienza en las dispersiones con tamaños de partículas inferiores de 500 μ .

10 El comportamiento reológico de las dispersiones, lo cual no será aquí discutido en detalles, depende del tamaño de partícula y de la concentración. Según se vuelven las partículas muy pequeñas aumenta la viscosidad y además, por debajo de un tamaño de unas 100 μ , se presenta un límite de fluidez cada vez mas alto, (cuerpo Bingham).

15 Independientemente de esta relación aumenta la viscosidad según aumenta la concentración, que en esta clase de dispersiones puede ascender hasta un 70 %, en parte hasta una magnitud de 50 P.

20 Las dispersiones son insensibles a los electrolitos; esto permite, por ejemplo, una reticulación ácidamente catalizada de las partículas de látex con formaldehído ó derivados de formaldehído; asimismo es posible su pigmentación con pigmentos electrolito-activos ó colorantes. Otra propiedad de las dispersiones según la presente invención es que se pueden coagular bajo calor, lo que permite su elaboración a láminas permeables al vapor de agua mediante simple calentamiento. - Las dispersiones se pueden mezclar con otras dispersiones, tales como por ejemplo, dispersiones de acetato de polivinilo, polietileno, poliestireno, polibutadieno, cloruro de polivini

25

30



424519

lo, y copolímeros de material sintético. Finalmente también se pueden incorporar en las dispersiones, materiales de carga, plastificantes, pigmentos, hollín y soles silícicos, dispersiones de aluminio, arcilla y amianto.

5 Las dispersiones de las masas de poliuretano en agua son estables, almacenables y aptas para su transporte y se pueden elaborar en cualquier ulterior momento, por ejemplo, por moldeo. Secan por lo general directamente a revestimientos de material sintético, en forma estable, pero la conformación de los productos del procedimiento se pueden efectuar también en presencia de agentes de reticulación en sí conocidos. Según la composición química seleccionada y el contenido en grupos uretano se obtienen poliuretanos con distintas propiedades. Así se pueden obtener, por ejemplo, masas pegajosas, productos termoplásticos y elásticos como goma de los 10 mas distintos grados de dureza hasta duroplásticos, duro como vidrio. La hidrofilia de los productos puede oscilar asimismo entre amplios límites. Los productos elásticos se pueden elaborar termoplásticamente a temperaturas mas elevadas, por 15 ejemplo 100 - 180°C.

20 Los productos del procedimiento son adecuados para el recubrimiento ó bien para el revestimiento y para la impregnación de textiles tejidos y no tejidos, cueros, papel, 25 madera, metales, cerámica, minerales, hormigón, bitumeno, fibras duras, paja, vidrio, porcelana, materiales sintéticos de las mas distintas clases, fibras de vidrio, para el apresto antiestático y antiarrugable, como aglutinante para vellones, adhesivos, facilitadores de la adhesión, agentes de pegado, 30 agentes hidrofobizantes, plastificantes, aglutinantes, por ejemplo, para harina de corcho ó serrín, fibras de vidrio, -



424519

5

amianto, materiales similares al papel, residuos de materiales plásticos y de goma, materiales cerámicos, como agente auxiliar en la estampación y en la industria de papel, como aditivos a polímeros, como agente alisador, por ejemplo, para fibras de vidrio y para el apresto de cuero.

10

15

20

Preferentemente se aplican las dispersiones, ó bien pastas, en este caso sobre una base porosa que a continuación queda unida con el producto terminado, tal como por ejemplo, estructuras ó bien esteras de fibras tejidas ó no tejidas, fieltros ó vellones, también vellones de papel, láminas de material espumado ó cuero que, debido a su efecto succionador producen una solidificación inmediata del revestimiento. A continuación se seca a temperatura mas elevada y en caso dado se somete a presión. El secado se puede efectuar también sobre materiales lisos porosos ó no porosos, por ejemplo, metal, vidrio, papel, cartón, materiales cerámicos, chapas de acero, caucho de silicona, lámina de aluminio, levantándose entonces la estructura laminar terminada y empleándose como tal, ó bien según el procedimiento de inversión, pegado, adhesión, calandrado sobre un sustrato. La aplicación por el procedimiento de inversión se puede efectuar aquí en cualquier momento deseado.

25

30

Mediante el empleo de polímeros de vinilo ó materiales de carga activos ó bien inactivos se pueden modificar las propiedades de los productos de procedimiento. Se pueden emplear, por ejemplo, polietileno, polipropileno, acetato de polivinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, que en caso dado (parcialmente) pueden estar saponificados y/ó injertados con cloruro de vinilo, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de etileno (injertados), hollín, ácido silícico,

424519



5
amianto, talco, caolina, dióxido de titanio, vidrio como polvo ó en forma de fibras, celulosa. Según el cuadro de propiedades deseado y la finalidad de empleo de los productos finales puede estar contenido hasta un 70 %, referido a la sustancia total seca, de tales productos de carga en el producto final.

Naturalmente también se pueden agregar colorantes, pigmentos plastificantes y aditivos que influencien las propiedades reológicas.

10
El secado de los productos obtenidos según las distintas técnicas de aplicación se puede efectuar a temperatura ambiente ó a temperatura mas elevada. La temperatura de secado a seleccionar en cada caso, que, además de la composición química del material, depende ante todo del contenido de humedad, del tiempo del secado y del espesor de la capa, se determina fácilmente mediante un ensayo previo.

15
Con un tiempo de calentamiento dado, la temperatura de secado se deberá encontrar en todos los casos por debajo de la temperatura de solidificación.

20
A continuación se pueden recubrir las estructuras laminares para aumentar la resistencia de su superficie, de un apresto (acabado). Para ello se emplean preferentemente, a su vez, dispersiones acuosas ó soluciones.

25
Los poliuretanos muy duros obtenidos de dispersiones de partículas finas y soles son adecuados como lacas de cochuración y en parte hasta como lacas secadoras al aire. Estas reunen una alta dureza y elasticidad con un buen brillo y, al emplear diisocianatos alifáticos, buena solidez a la luz y a los agentes atmosféricos.

30
Los ejemplos siguientes explican la composición, ob



424519

tención y las propiedades físicas.

Ejemplo 1.

5 370 partes de un poliésterdiol lineal de ácido adípico, hexandiol y 2,2-dimetilpropandiol-1,3, con un índice OH de aproximadamente 66, se mezclaron con 53 partes de un compuesto (designado a continuación como dispersador A) de un mol de éter de óxido polietilénico, iniciado a base de n-butanol, con un índice OH de 49, 1 mol de hexametilendiisocianato-10 -1,6 y 1 mol de bis-(γ -hidroxietil)-amina, se mezcló con 111 partes de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato y se calentó a una temperatura de 100°C. Bajo agitación y expulsión de la humedad del aire se calentó durante 3 horas; el contenido de isocianato de la mezcla descendió así a un 15 4,7 %. Se enfrió a 60°C y se diluyó con 1.020 partes de acetona.

Se preparó una solución de 15 partes de diaminoetano en 125 partes de agua y se agregó en forma continua a la mezcla de reacción, mezclándose homogéneamente por agitación. 20 A esta solución clara, que contenía un 35 % de materia sólida, se le agregaron rápidamente y bajo intensa agitación 700 partes de agua, formándose una dispersión acetona del cuerpo sólido en agua de color blanco lechoso, transparente en color marronáceo en capas delgadas. Después de retirar la acetona 25 por destilación, bajo una presión de 100 Torr, queda una dispersión acuosa pura del cuerpo sólido de poliuretánrea con un contenido en materia sólida de un 40 %.

El cuerpo sólido de esta dispersión contenía un 7,7 30 % en peso de unidades de éter de óxido polietilénico.

La dispersión dió, al ser vertida a una película de



424519

100 μ de espesor y evaporar totalmente el agua, una película clara, lisa, elástica de 40 μ de espesor, que tenía las siguientes características mecánicas:

Resistencia a la tracción: 180 kp/cm^2 .

5

Alargamiento a la rotura: 910 %.

Los ejemplos 2 - 19 resumidos en forma de tabla a continuación se obtuvieron según el procedimiento del ejemplo 1.

424519

Tabla 1. Ejemplos 2 - 19.

I	II	III	IV	
Macrodíol	Dispersador	Diisocianato	Proporción equivalente NCO/OH referido a I, II y III	
			Prologador de cadena	
Poliéster de hexandiol, 2,2-dimetilpropandiol	B	D/E ^{***}	2,0	G/H ^{***}
Acido adipico OH 66	B	D/E ^{***}	2,2	G/H ^{***}
	B	D/E ^{***}	2,0	G
	B	D/E ^{***}	2,0	I
	B	E	2,0	I
	A	D	2,0	H
	C	D	2,0	G
Poliéster de hexandiol, ácido adipico índice OH 130	C	D	2,0	L
	B	D	2,0	G/H ^{***}
	A	D	2,0	L

424519

Proporción equivalente de NCO/OH referido al prepolimero y prologador de cadena	Concentración de óxido polietilénico (% en peso) en el cuerpo sólido de poliuretano	Contenido en unidades de la tracción/a largamiento a la rotura	Resistencia a la tracción/a largamiento a la rotura
1,25	40 %	8,6	210/820
1,33	50 %	5,1	260/730
1,4	50 %	5,8	190/900
1,25	40 %	8,5	250/640
1,25	40 %	8,6	170/1070
1,1	40 %	7,4	190/730
1,0	40 %	8,4	170/800
1,0	35 %	14,0	180/600
1,25	40 %	13,0	190/580
1,0	40 %	6,85	200/830



424519

Tabla 1. Ejemplos 2 - 19.

I Macrodiol	II Dispersador	III Diisocianato	Proporción equivalente NCO/OH referido a I, II y III	IV Prolongador de cadena	Proporción de NCO/OH prepolimerizador de c
Poliéster de hexan- diol, 2,2-	B	D/E ^{XX}	2,0	G/H ^{XX}	
dimetilpro- pandiol	B	D/E ^{XX}	2,2	G/H ^{XX}	
Acido adí- pico índi- ce OH 66	B	D/E ^{XX}	2,0	G	
	B	D/E ^{XX}	2,0	I	
	B	E	2,0	I	
	A	D	2,0	H	
	C	D	2,0	G	
Poliéster de hexan- diol, áci- do adípico índice OH 130	C	D	2,0	L	
	B	D	2,0	G/H ^{XX}	
	A	D	2,0	L	



424519

Proporción equivalente de NCO/OH referido al prepolímero y prolongador de cadena	Concentración	Contenido en unidades de óxido polietilénico (% en peso) en el cuerpo sólido de poliuretano	Resistencia a la tracción/a largamiento a la rotura	Ejemplo
1,25	40 %	8,6	210/820	2
1,33	50 %	5,1	260/730	3
1,4	50 %	5,8	190/900	4
1,25	40 %	8,5	250/640	5
1,25	40 %	8,6	170/1070	6
1,1	40 %	7,4	190/730	7
1,0	40 %	8,4	170/800	8
1,0	35 %	14,0	180/600	9
1,25	40 %	13,0	190/580	10
1,0	40 %	6,85	200/830	11

Tabla 1: (Continuación).

424519

424519



I Macrodiol	II Dispersador	III Diisocianato	IV Prolongador de cadena	Concentración equivalente de NCO/OH referido al prepólímero y prolongador de cadena	Concentración de óxido polietilénico (% en peso) en el cuerpo sólido de poliuretano	Resistencia a la tracción/ alargamiento a la rotura
Poliéster de butandiol, ácido adípico índice OH 117	B	D/E *	2,5	40 %	9,6	170/920
índice OH 50	C	D/E *	2,5	40 %	11,6	230/640
Poliéster 1 de etilenglicol, ácido adípico, ácido ftálico, índice OH 65	C	D/E *	3,3	35 %	11,3	240/810
Poliéster 2 de dietilenglicol, ácido adípico, índice OH 40	B	D/E *	2,5	30 %	8,6	175/630

424519

Tabla 1: (Continuación).

I Macrodiol	II Dispersador	III Diisocianato	Proporción equivalente NCO/OH referido a I, II y III	IV Prolongador de cadena	Proporción de NCO/OH prepolimerizado
Poliéster de butandiol, ácido adípico índice OH 117	B	D/E *	2,5	H	
índice OH 50	C	D/E *	2,5	L	
	C	D/E *	3,3	G	
Poliéster 1 de etilenglicol, ácido adípico, ácido ftálico, índice OH 65	B	D/E *	2,5	G	
Poliéster 2 de dietilenglicol, ácido adípico, índice OH 40					



424519

Proporción equivalente de NCO/OH referido al prepolímero y prolonga-
dor de cadena Concen-
tración Contenido en unidades de óxido polietilénico (% en peso) en el cuerpo sólido de poliuretano Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura Ejemplo

1,7	40 %	9,6	170/920	12
1,25	40 %	11,6	230/640	13
1,25	35 %	11,3	240/810	14
1,4	30 %	8,6	175/630	15

424519

Tabla 1: (Continuación).

424519

I	II	III	IV	Proporción equivalente de NCO/OH referido al prepólímero y prolongador de cadena	Concentración de óxido polietilénico (% en peso) en el cuerpo sólido de poliuretano	Resistencia a la tracción/largamiento a la rotura	Ejempl
Macrodiol	Dispersador	Disociante	Proporción equivalente NCO/OH referido a I, II y III	Prolongador de cadena			
	B	D/E*	2,2	G			
Policarbonato de hexanódiol, índice OH 56	B	D/E*	2,2	G	40 %	350/640	16
	B	D/E*	2,2	G/E**	40 %	320/510	17
	B	D/E*	2,2	I	40 %	250/740	18
Policarbonato de hexanódiol, tetraetilenglicol índice OH 90	B	D/E*	3,0	H	40 %	220/460	19

- A: véase ejemplo 2.
- B: como dispersador A (ejemplo 1) índice OH del poliéter 29.
- G: como dispersador A índice OH del poliéter 25,5
- D: 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato
- E: hexametilendiisocianato-1,6
- G: 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina
- H: monohidrato de hidrazina
- I: 4,4'-diaminodichlorohexilmetano
- L: diaminoetano
- * proporción molar: 1 : 1
- ** proporción molar: 1 : 1

424519

Tabla 1: (Continuación).

I Macrodiol	II Dispersador	III Diisocianato	Proporción equivalente NCO/OH referido a I, II y III	IV Prolongador de cadena	Proporción de NCO, prepoliador de
Policarbonato de hexan diol, índice OH 56	B	D/E [*]	2,2	G	
	B	D/E [*]	2,2	G/E ^{**}	
	B	D/E [*]	2,2	I	
Policarbonato de hexan diol, tetra etilenglicol índice OH 90	B	D/E [*]	3,0	H	

A: véase ejemplo 2.

B: como dispersador A (ejemplo 1) índice OH del poliéter 29.

C: como dispersador A índice OH del poliéter 25,5

D: 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato

E: hexametilendiisocianato-1,6

G: 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina

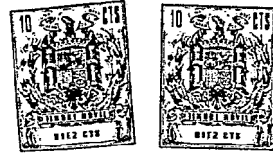
H: monohidrato de hidrazina

I: 4,4'-diaminodiclorohexilmetano

L: diaminoetano

* proporción molar: 1 : 1

** proporción molar: 1 : 1



424519

Proporción equivalente de NCO/OH referido al prepolímero y prolongador de cadena	Concentración	Contenido en unidades de óxido polietilénico (% en peso) en el cuerpo sólido de poliuretano	Resistencia a la tracción/a largamiento a la rotura	Ejemplar
1,25	40 %	7,6	350/640	16
1,25	40 %	7,8	320/510	17
1,25	40 %	7,5	250/740	18
1,1	40 %	7,7	220/460	19



424519

Ejemplo 20.

234 partes de un poliéster diol de ácido adípico y dietilenglicol con un índice OH de aproximadamente 40, se mezclan con 49,5 partes del "dispersador A" del ejemplo 1 en fusión a 60°C. Se agregaron a esto 15,7 partes de butandiol-1,4 y se mezcló asimismo homogéneamente.

Bajo agitación se agregaron a esta mezcla 25,2 partes de toluilendiisocianato-2,4 y -2,6 en proporción 80 : 20 de una sola vez. La temperatura se aumentó entonces a 90°C. La viscosidad de la mezcla subió entonces muy rápidamente y alcanzó después de unos 15 minutos unos 20.000 cP.

Se agregaron entonces 50 partes de acetona, bajando bajo fuerte ebullición la temperatura a unos 70°C. Bajó la viscosidad pero volvió a subir lentamente, después de lo cual se agregaron 50 partes de acetona.

Este proceso se repitió tantas veces hasta haber agregado 6.000 partes de acetona. Se formó una solución clara de un poliésterpoliuretano en acetona con un contenido en materia sólida de un 35 %. Esta solución se enfrió a 30°C y bajo fuerte agitación se mezcló continuamente con 525 partes de agua. Se formó una dispersión de los cuerpos sólidos en mezcla de acetona/agua de viscosidad media, blanco-azulada. Después de retirar la acetona bajo vacío de 100 Torr quedó una dispersión viscosa, puramente acuosa del cuerpo sólido del poliéster poliuretano que tenía una concentración de un 40 %. El cuerpo sólido contenía un 11,4 % del poliéter de óxido poli etilénico iniciado con butanol. La dispersión dió, después de verterla a una película de 100 μ espesor y evaporación del agua, una película clara, muy blanda y de fácil adhesión de 40 μ de espesor, con las siguientes características mecánicas:



424519

Resistencia a la tracción: 170 kp/cm^2 .

Alargamiento a la rotura: 1.090 %

Los siguientes ejemplos 21 y 22 se obtuvieron según el procedimiento del ejemplo 20.

424519

Tabla 2.

Macrodiol	Dispersador	Diisocianato	Proporción equivalente NCO/OH referido a I, II y III	Prolongador de cadena
Poliéster de etilenglicol, ácido adipico, índice OH 56	A	F	3,0	K
Poliéster de butandiol, ácido adipico, índice OH 50	M	F	3,3	K

A: véase tabla 1.
 M: como dispersador A (ejemplo 1) Índice OH del poliéster 32
 F: Mezcla de toluendiiisocianato-2,4 y -2,6 80 : 20
 K: Butandiol-1,4



424519

Proporción equivalente de NCO/OH referido al prepolímero y prolongador de cadena	Concentración de óxido polietilénico (% en peso) en el cuerpo sólido de poliuretano	Contenido en unidades de óxido polietilénico (% en peso) en el cuerpo sólido de poliuretano	Resistencia a la tracción/a largamiento a la rotura	Ejemplo
0,99	40 %	11,2	205/980	21
1,1	40 %	8,8	185/1000	22

424519

Tabla 2.

Macrodiol	Dispersador	Diisocianato	Proporción equivalente NCO/OH referido a I, II y III	Prolongador de cadena	Proporción de NCO/OH prepolímero de ca
I	II	III			
Poliéster de etilenglicol, ácido adípico, índice OH 56	A	F	3,0	K	
Poliéster de butandiol, ácido adípico Índice OH 50	M	F	3,3	K	

A: véase tabla 1.

M: como dispersador A (ejemplo 1) Índice OH del poliéster 32

F: Mezcla de toluilendiisocianato-2,4 y -2,6 80 : 20

K: Butandiol-1,4




424519

Proporción equivalente de NCO/OH referido al prepolímero y prolongador de cadena	Concentración	Contenido en unidades de óxido polietilénico (% en peso) en el cuerpo sólido de poliuretano	Resistencia a la tracción/a largamiento a la rotura	Ejemplo
0,99	40 %	11,2	205/980	21
1,1	40 %	8,8	185/1000	22

424519
N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son -
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 23 de marzo de 1973, bajo el número P 23 14 512.2, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que -
10 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 DISPERSIONES DE POLIURETANO ACUOSAS, LIBRES DE EMULSIONANTES, NO IONICAS; caracterizándose por lo siguiente:

15 1ª.- "Procedimiento para la obtención de dispersiones de poliuretano acuosas, libres de emulsionantes, no iónicas", mediante reacción de diisocianatos orgánicos con compuestos orgánicos que son difuncionales para la finalidad de
20 reacción de poliadición de isocianato, conteniendo átomos de hidrógeno en posición final que son reactivos con relación a los grupos isocianato, teniendo un peso molecular entre 500 - 6.000 y que no contienen unidades de óxido polietilénico en -
cadena lateral, con compuestos orgánicos que son difuncionales para la finalidad de la reacción de poliadición de isocianato, conteniendo átomos de hidrógeno en posición final y que
25 son reactivos con relación a los grupos isocianato y que contienen unidades de óxido polietilénico en cadena lateral, en caso dado bajo adición de agentes prolongadores de cadena con
30 un peso molecular inferior a 500, en sí conocidos en la química



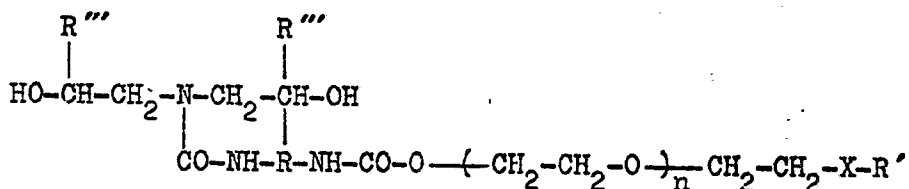


424519

ca de los poliuretanos y, en caso dado, bajo adición de agentes auxiliares usuales y aditivos empleados en la química de los poluretanos, efectuándose:

5 a) la obtención de los poliuretanos bajo condiciones anhídrido y transformando el poliuretano terminado en forma en sí conocida en una dispersión acuosa ó, efectuando

10 b) la obtención del poliuretano en 2 etapas según el principio de prepolímero y efectuando la segunda etapa con sistente en la prolongación de cadenas del prepolímero en presencia de agua, caracterizado porque los compuestos orgánicos que son difuncionales para la finalidad de la reacción de poliadición de isocianato y que contienen átomos de hidrógeno en posición final reactivos con relación a los grupos isocianato y contienen unidades de óxido polietilénico en cadena lateral, son aquellos de fórmula:



25 en la que R significa un grupo bivalente, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato del peso molecular 112 - 1.000, X significa oxígeno ó --
-NR'', R' y R'' son iguales ó diferentes y significan restos hidrocarburos monovalentes con 1 - 12 átomos de carbono, R''' -
significa hidrógeno ó un resto hidrocarburo monovalente con 1 - 8 átomos de carbono y n representa un número entero de 4-
30 89.



- 31 -

424519

2ª.- Procedimiento para la obtención de dispersiones de poliuretano acuosas, libres de emulsionantes, no iónicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 22 MAR. 1974

BAYER AKTIENGESELLCHAFT.

I. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: L. Goeta Fernández