

REF: Spa-45



Int. No. C 086

Nº 430.190

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un B

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KAO SOAP CO., Ltd.

RESIDENCIA: 1, 1-chome, Nihonbashi-kayabacho,

Chuo-ku TOKYO (Japón)

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA

EMULSION CATIONICA DE POLIURETANO

Prioridad: Patente japonesa n.º 105300/73 del 18-9-73

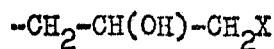


1

EXTRACTO DE LA INVENCION

Un procedimiento para la preparaci3n de emulsio-
nes cati3nicas de poliuretano que comprende la prolongaci3n
de la cadena de un prepol3mero de uretano que tiene grupos
isocianato en los extremos de la mol3cula con una polialqui-
lenpoliamina que tiene por lo menos dos grupos amino prima-
rios o secundarios y un grupo funcional representado por
la f3rmula siguiente

5



10

donde X es Cl 3 Br,

para formar una poliuretano-urea-poliamina, y mezclar dicho
producto de reacci3n con una soluci3n acuosa de un 3cido pa-
ra formar una emulsi3n de poliuretano.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invenci3n se refiere a un procedimiento pa-
ra preparar emulsiones de poliuretano. M3s particularmente,
esta invenci3n se refiere a un procedimiento para preparar
emulsiones de poliuretano autoemulsificables, cati3nicas,
homog3neas, estables.

20

DESCRIPCION DE TECNICAS PREVIAS

En la especialidad se conocen diversos procedi-
mientos para la preparaci3n de emulsiones de poliuretano.
Por ejemplo puede prepararse una emulsi3n de poliuretano
conocida como autoemulsificable, por un procedimiento que
comprende la reacci3n de un compuesto polihidroxi3lico con
un exceso de un poliisocianato org3nico para formar un pre-
pol3mero de uretano con grupos isocianato terminales, pro-
longaci3n de la cadena del prepol3mero de uretano con un

25

30



1 extensor de cadena que tiene un grupo amino terciario para
formar un poliuretano con grupos amino terciarios, transfor
mar los grupos amino terciario en grupos de amonio cuaterna
rio y mezclar el producto de reacción con agua o con una so
5 lución acuosa de un ácido.

Según otro procedimiento conocido una composi-
ción de poliuretano puede dispersarse en agua en presencia
de un emulsionante.

10 En general, las resinas de poliuretano tienen
excelentes propiedades físicas y químicas. Existe, sin em-
bargo, un serio problema en el empleo de las emulsiones de
poliuretano. Más específicamente, las propiedades físicas
y químicas de las películas de resina de poliuretano obteni
das a partir de emulsiones de poliuretano preparadas según
15 los procedimientos convencionales, tales como los menciona-
dos antes, son muy inferiores a las propiedades físicas y
químicas de las películas obtenidas de poliuretano tipo entre
cruzado debido a la dificultad de introducir los enlaces
transversales en el poliuretano por medios químicos o debi-
do a la presencia de emulsionante residual en la resina de
20 poliuretano.

En general, cuando se emplea un polímero que
contiene poliuretano, que tiene enlaces transversales cerra
dos, resulta muy difícil el tratamiento del polímero duran-
te las etapas preparativas debido a que el polímero es in-
fusible e insoluble. Según esto, es preacticamente imposible
25 obtener una emulsión por dispersión de tal polímero en
agua, y aunque tal polímero de poliuretano pudiera llegar a
ser dispersado en agua, en muchos casos la emulsión resul-
tante es muy inestable.
30



1 Como medida eficaz para resolver este problema
puede mencionarse un procedimiento que comprende la reac-
ción de un prepolímero de uretano con un exceso de una polialquilenpoliamina, reacción de la poliuretano-urea-poliamina resultante con una epihalohidrina, y mezcla del producto de reacción resultante con una solución acuosa de un ácido para formar una emulsión de poliuretano. Sin embargo, en este procedimiento, debido a que la reacción entre la poliuretano-urea-poliamina y epihalohidrina se realiza en un sistema polímero, la reactividad de la poliuretano-urea-poliamina es baja e impide que en muchos casos no se formen los entrecruzamientos con la densidad suficiente en la película tratada por calor preparada a partir de las emulsiones obtenidas según este procedimiento.

15 RESUMEN DE LA INVENCION

En esta invención se ha descubierto que las emulsiones de poliuretano autoemulsionantes, catiónicas, que contienen un grupo funcional poseen la propiedad de formar entrecruzamientos.

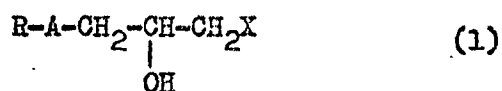
20 Más específicamente se ha descubierto aquí que la estructura de halohidrina es muy eficaz como grupo funcional reactivo para formar entrecruzamientos durante el -tratamiento por calor de una resina de poliuretano, y que una polialquienpoliamina que tiene un grupo funcional de la fórmula $-CH_2-CH(OH)-CH_2X$, en que X es Cl ó Br, es muy eficaz como compuesto tanto para prolongación de la cadena de un prepolímero de uretano como para introducción de una cantidad seleccionada de un grupo de halohidrina en el polímero resultante.

30 De acuerdo con esta invención, se da un procedi



1 miento para la preparación de emulsiones catiónicas de poliuretano que comprende la prolongación de la cadena de un prepolímero de uretano que tenga grupos isocianato terminales, el cual se prepara a partir de un compuesto hidroxílico y un exceso de un poliisocianato, con una polialquilenpoliamina con un grupo funcional representado por la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$, en que X es Cl ó Br, formándose así una poliuretano-urea-poliamina, y mezcla del producto de reacción resultante con una solución acuosa de un ácido para formar una emulsión de poliuretano catiónica, autoemulsificable. El componente resina en la emulsión de poliuretano así formada o bien no tiene entrecruzamientos o los tiene sólo en número muy pequeño. Cuando se trata por el calor una película de resina de poliuretano obtenida por secado de esta emulsión de poliuretano, se forman entrecruzamientos resistentes y se mejoran en alto grado las propiedades físicas y químicas de la resina de poliuretano. Esta propiedad específica de la emulsión de poliuretano, según la invención, es una de las ventajas destacadas de esta invención.

15 La polialquilenpoliamina que tiene un grupo funcional de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$, en que X es Cl ó Br, que se emplea en esta invención como extensor de la cadena para un prepolímero de uretano, es un producto de reacción obtenido por reacción de una polialquilenpoliamina con una epihalohidrina como epiclorhidrina y epibromhidrina. Tiene la siguiente fórmula (1)



30 donde X es Cl ó Br, A es un grupo amino secundario



1 dario o terciario y R es un grupo alquile-
no que tiene por lo menos un grupo amino pri-
mario o secundario, con la condición de que
5 el compuesto representado por la fórmula ge-
neral incluye por lo menos dos grupos amino
primarios o secundarios.

10 Según esto, una poliuretano-urea-poliamina ob-
tenida por prolongación de un prepolímero de uretano con un
extensor de la cadena que tiene la fórmula general (1) con-
tiene una estructura de halohidrina en la molécula. Debido
a la presencia de esta estructura de halohidrina, se forman
entrecruzamientos fuertes cuando se calienta una película
de la emulsión resultante.

15 La poliuretano-urea-poliamina utilizada en esta
invención se obtiene por reacción de un prepolímero de ure-
tano que tiene grupos isocianato terminales, el cual deriva
de un compuesto polihidroxílico y un exceso de un isociana-
to polifuncional con un extensor de cadena de fórmula (1)
preferiblemente en un disolvente tipo cetónico, tal como
20 acetona o metiletiletona.

25 Como isocianatos polifuncionales pueden emplear-
se, por ejemplo, diisocianatos alifáticos y alicíclicos ta-
les como 1,5-naftilendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiiso-
cianato, 4,4'-difenildimetilmetano-diisocianato, di- y tetra-
alquildifenilmetanodiisocianatos, 4,4'-dibencildiisocianato,
1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato y tolilen-
diisocianatos, isocianatos clorados, isocianatos bromados,
isocianatos que contienen fósforo, 1,4-butilendiisocianato,
1,6-hexametilen diisocianato, diisocianato de lisina, dicit-
30 clohexilmetano diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato,



1 xilendiisocianato, y similares. Además es posible emplear
trisisocianatos tales como 1-metilbenzol-2,4,6-trisisociana-
to, bifenil-2,4,4'-trisisocianato y trifenilmetanotriisocia-
5 nato en combinación con los diisocianatos antes menciona-
dos.

Los compuestos polihidroxílicos utilizados en
la preparación de un prepolímero de uretano que se emplean
en el procedimiento de esta invención son aquellos que tie-
nen un peso molecular de 200 a 10.000. Cualquiera de los
10 compuestos polihidroxílicos conocidos que se acostumbra a
utilizar en la preparación de poliuretanos, tales como po-
liéteres, poliésteres, poliesteres amidas, poliacetales, ps-
litioéteres, polibutadienoglicoles y similares, pueden ser
utilizados en esta invención.

15 Como poliéteres pueden mencionarse, por ejem-
plo, ésteres cíclicos tales como los obtenidos en la polime-
rización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de
butileno, tetrahidrofurano y similares y copolímeros de in-
jerto de los mismos.

20 Además se pueden emplear poliéteres homogéneos
o poliésteres mixtos formados por condensación de, por ejem-
plo, hexanodiol, metilhexanodiol, heptanodiol y octanodiol.
Es también posible utilizar glicoles propoxilados y etoxila-
dos.

25 Como ejemplos típicos de poliéster, pueden men-
cionarse poliésterglicoles obtenidos por condensación deshi-
dratante de ácidos dibásicos y glicoles de bajo peso molecu-
lar saturados o no saturados tales como etilenglicol, propi-
lenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol,
30 pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol,



1 1,4-butanodiol, bisfenol A, dietilenglicol, dipropilenglicol y similares, y poliester glicoles obtenidos por polimerización de apertura de anillo de esteres cíclicos.

5 Como politioeter se prefiere emplear productos de homopolicondensación de tioglicoles y productos de copolicondensación de tioglicoles con otros glicoles.

Como poliacetales pueden mencionarse, por ejemplo, poliacetales insolubles en agua derivados de hexanodiol o 4,4'-dioxietoxidifenilmetano y formaldehído.

10 Se pueden utilizar los glicoles que se acostumbra a utilizar junto con los anteriores compuestos poli hidroxílicos, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, butanodiol, propanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y N-alquildietanolaminas que tienen un grupo alquilo de 1 a 22 átomos de carbono en combinación con los polioles si es necesario.

15 Como polialquilenpoliaminas utilizadas en el procedimiento de esta invención, pueden emplearse diversas polialquilenpoliaminas tales como polietilenpoliamina, polipropilenpoliamina, polibutilenpoliamina y similares, en esta invención.

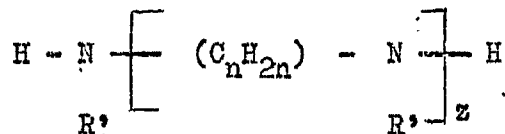
25 Más particularmente, las polialquilenpoliaminas utilizadas en esta invención con poliaminas que contienen en las moléculas aproximadamente de 2 a 4 unidades de conexión que tienen la fórmula $-C_nH_{2n}-$, donde n es un número entero mayor de uno, usualmente de 2 a 6. Las unidades de conexión enlazan juntos átomos de nitrógeno. Los átomos de nitrógeno pueden unirse a átomos de carbono adyacentes en la unidad $-C_nH_{2n}-$, pero no pueden unirse al mismo átomos de carbono.

30



1

Las poliaminas tienen la fórmula



5

donde n es como se definió antes, z es un número entero de 2 a 4, y R' que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

10

Más específicamente, pueden utilizarse no sólo poliaminas tales como dietilenaminas, trietilenamina, tetraetilenpentamina y dipropilentriamina sino también mezclas y diversos productos brutos que contengan estas poliaminas.

15

También es posible utilizar poliaminas hidroxialquil-sustituídas en combinación con las anteriores poliaminas.

20

En algunos casos y con objeto de cambiar la densidad de grupos hidrófilos en la emulsión de poliuretano obtenida según esta invención o para mejorar las propiedades de las películas hechas a partir de la emulsión se prefiere cambiar o incrementar la distancia entre los grupos amino que contienen hidrógeno activo en la molécula de poliuretano-urea-poliamina. Esto puede conseguirse por sustitución de una parte de la polialquilenpoliamina, con etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, piperazina, fenilendiamina, un producto de sustitución de tal amina con un grupo alquilo saturado de 1 a 22 átomos de carbono, o un aducto de óxido de alquileo, aducto de acrilonitrilo, o aducto de acrilato de tal diamina, En general, se puede alcanzar el objeto anterior por reemplazamiento hasta de apro

25

30



1 ximadamente 50 por ciento en moles de la polialquilenpoliamina por la diamina.

5 Como epihalohidrina a utilizar para preparar el prolongador de cadena de fórmula (1) por reacción con la anterior polialquilenpoliamina, se utilizan eficazmente epiclорhidrina y epibromhidrina, pero se prefiere la epiclорhidrina. La polialquilenpoliamina utilizada se selecciona de manera que el extensor de cadena de fórmula (1) contenga al menos 2 grupos amino y por lo menos dos de los grupos amino contenidos sean grupos amino primarios o secundarios.

10 Cuando la polialquilenpoliamina se hace reaccionar con la epihalohidrina para formar un prolongador de cadena de la fórmula (1), se prefiere que ambos reaccionen en presencia de un disolvente inerte, tal como benceno.

15 En la reacción entre la polialquilenpoliamina y epihalohidrina, la relación de los dos reactivos varía según el número de aminogrupos contenidos en una molécula de la polialquilenpoliamina, pero esta relación deberá seleccionarse de manera que estén presentes al menos dos aminogrupos primarios o secundarios en una molécula del producto de fórmula (1).

20 Esta reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 10 a 80°C. Cuando la reacción tiene lugar a temperatura demasiado alta, el producto se hace resinoso.

25 El tiempo de reacción varía según la temperatura de reacción y la clase de polialquilenpoliamina utilizada, pero se prefiere generalmente que la reacción tenga lugar durante 0,5 a 5 horas.

30 La preparación del prepolímero de uretano termi-



1 nado en isocianato utilizado en esta invención se realiza
en presencia de un disolvente inerte, tal como benceno, o
sin disolvente.

5 Cuando se utiliza un poliisocianato aromático
con el compuesto polihidroxílico, se emplea una temperatura
de reacción de 50 a 100°C, y cuando se emplea un poliisocia
nato alifático o alicíclico, se adopta una temperatura de
reacción de 70 a 130°C.

10 En la preparación del prepolímero de uretano,
se prefiere que la cantidad de poliisocianato se seleccione
de manera que todos los grupos hidroxilo reaccionen con los
grupos isocianato del poliisocianato.

15 Más específicamente, se prefiere que la rela-
ción del número total de moles de los grupos -NCO al número
total de moles de los átomos de hidrógeno reactivo (grupos
-OH) quede dentro del intervalo 1,1 : 1,0 a 5,0 : 1,0.

20 La reacción entre el prepolímero de uretano ter-
minado en isocianato y el extensor de cadena de fórmula (1)
se realiza preferiblemente a la presión atmosférica a una
temperatura entre -20 a +70°C en un disolvente tipo cetóni-
co.

25 Como disolvente tipo cetónico pueden emplearse,
por ejemplo, acetona, metiletilcetona, dietilcetona, dipro-
pilcetona, metilisobutilcetona y metilisopropilcetona. Se
prefiere especialmente el empleo de acetona y metiletilce-
tona.

30 Es posible emplear un disolvente mixto de di-
solvente tipo cetónico con benceno, tetrahidrofurano, dioxo
no, un ester de ácido acético dimetilformamida o un disol-
vente clorado.



1

El tiempo de reacción varía según la temperatura y la reactividad del compuesto de poliisocianato utilizado. Se adopta un tiempo de reacción más corto o más largo según las condiciones de reacción. La reacción continúa hasta que la absorción a 2250 cm^{-1} propia del grupo -NCO desaparece en el espectro de absorción en el infrarrojo medido sobre muestras de la mezcla de reacción tomadas durante el transcurso de la misma. En general, la reacción se lleva a cabo durante 0,5 a 2 horas.

5

10

En la reacción de los grupos de isocianato en ambos extremos de la molécula de prepolímero de uretano con el extensor de cadena de fórmula (1), es crítico que el total de número de moles de los grupos amino primarios y secundarios es mayor que el número total de moles de los grupos de isocianato. Cuando el número total de moles de los grupos amino permanece muy cerca del número total de moles de los grupos isocianato, el peso molecular de la poliuretano-urea-poliamina, se hace grande y se forma un producto gelificado o un producto con gran tendencia a la gelificación. Si la relación del número de moles de los grupos amino a los grupos isocianato es demasiado elevada, el peso molecular de la poliuretano-urea-poliamina se hace pequeño y si se emplea tal poliuretano-urea-poliamina de bajo peso molecular como un intermediario para preparar emulsión de poliuretano es imposible obtener un producto resinoso de excelentes propiedades físicas a partir de tal emulsión.

15

20

25

30

Se prefiere que la relación del número (B) de moles de grupos amino que contienen hidrógeno activo en el extensor de cadena de fórmula (1) al número (A) de moles de grupos isocianato en el prepolímero de uretano terminado en



1 isocianato caiga dentro del intervalo de $1 < B/A \leq 5$, espe-
cialmente $1 < B/A \leq 3$. Se prefiere que la poliuretano-urea-
poliamina tenga un peso molecular de 5000 a 100000.

5 En el extensor de cadena de fórmula (1) están
presentes grupos hidroxilo capaces de reaccionar con grupos
isocianato, pero la reacción entre los grupos hidroxilo e
isocianato practicamente no tiene lugar, debido a que la ve-
locidad de reacción entre grupos amino primarios o secunda-
rios y los grupos isocianato es mucho más elevada que la ve-
10 locidad de reacción entre los grupos hidroxilo y los grupos
isocianato y a causa de que el número de grupos amino pri-
marios y secundarios es mucho mayor que el número de grupos
isocianato. Según esto los grupos hidroxilo contenidos en
el extensor de cadena se quedan sustancialmente sin reac-
15 cionar y están enlazados a la poliuretano-urea-poliamina re-
sultante en estado libre (-OH).

La poliuretano-urea-poliamina así formada se
mezcla con una solución acuosa de un ácido. Se obtiene así
una emulsión catiónica de poliuretano autoemulsificable.

20 El disolvente orgánico utilizado para la reac-
ción puede eliminarse por destilación con calefacción y sin
que se degrade la estabilidad de la emulsión en absoluto
por la destilación del disolvente.

25 Se pueden utilizar soluciones acuosas de cual-
quier ácido soluble en agua, inorgánico u orgánico, en el
procedimiento de esta invención. Se prefieren emplear solu-
ciones acuosas de ácidos monobásicos, especialmente ácido
clorhídrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido propióni-
co, ácido monocloroacético y ácido glicólico. La cantidad
30 de solución acuosa de ácido añadida a la poliuretano-urea-



1 poliamina es tal que el pH de la emulsión de poliuretano-
urea-poliamina se mantiene dentro del intervalo de aproxima-
damente 5 a 7.

5 La emulsión de poliuretano preparada según el
procedimiento de esta invención es una emulsión conocida co-
mo autoemulsificable sin emulsificador. Pero con objeto de
mejorar la estabilidad de la emulsión está permitido añadir
un emulsionante conocido en una cantidad tal que no cambie
demasiado las propiedades de la resina de poliuretano.

10 Según el procedimiento anterior, de acuerdo con
la invención, puede obtenerse una emulsión de baja viscosi-
dad que tenga ordinariamente un contenido en resina de 5 a
50 por ciento en peso.

15 La ventaja más notable de esta invención es que
la resina de poliuretano contenida en la emulsión así forma-
da posee un grupo reactivo $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$, en el que X es
Cl ó Br, que pueden formar entrecruzamientos al calentar.

20 Cuando la emulsión de poliuretano preparada se-
gún esta invención se impregnan en materiales fibrosos, te-
las no tejidas, papel, cuero, caucho, madera, metales, vi-
drio o plásticos o se recubre o pulveriza sobre superficies
de estos sustratos y después se seca la emulsión, se pueden
obtener películas que tengan tacto mejorado y recubrimien-
tos de superficies de propiedades mejoradas. Además, la emul-
sión preparada según el procedimiento de esta invención pue-
de utilizarse en construcción e ingeniería civil y también
como un adhesivo o similar.

25
30 Esta invención se describirá ahora en detalle
con referencia a los Ejemplos ilustrativos que siguen y que
no son limitativos del campo de la Invención.



1 En los Ejemplos, todas las referencias a "par
tes" y "tantos por ciento" son en peso a menos que no se
indique de otra forma.

Ejemplo 1

5 En primer lugar se disuelven 61,8 partes de die
tilentriamina (0,6 moles) en 61,8 partes de metiletilceto-
na, y se lleva la solución a un matraz de fondo redondo
equipado con un termómetro y un agitador y se agita a 25-
10 30°C durante 30 minutos. Se añade gota a gota una solución
formada por disolución de 18,5 partes de epíclorhidrina
(0,2 moles) en 18,5 partes de metiletilcetona a la solución
anterior durante un periodo de 15 minutos a 30-45°C, y se
hace reaccionar la mezcla a 45°C durante 1,5 horas para obte
ner una solución de extensor de cadena que no contenga gru-
15 po epóxido, pero que contenga cloro unido con enlace cova-
lente.

 Después se disuelven 8,11 partes de la mezcla
de reacción (0,0303 moles del extensor de cadena) en 200
partes de metil-etilcetona y se lleva la solución a un ma-
20 traz de fondo redondo equipado con un termómetro y un agi-
tador, agitándose a 30°C durante 1 hora.

 Aparte se llevan, a un matraz de fondo redondo
y equipado con termómetro y agitador, 327 partes de poli-
tetrametilenglicoleter (índice de OH = 54,9) deshidratado
25 a 100°C bajo presión de 20 mm de Hg durante 1 hora, 164 par-
tes de metiletilcetona y 55,7 partes de una mezcla isómera
de tolilendiisocianato de una relación molar de 2,4-/2,6-
de 80/20 y se agita la mezcla a 80°C durante 3 horas para
que tenga lugar la reacción. Se enfria después la mezcla
30 de reacción. Se obtiene así un prepolímero de uretano ter-



1 minado en isocianato en el que el contenido de grupos isocianato residual es de 2,43 por ciento.

5 Se añaden 89 partes de la solución de prepoli-
mero de uretano así formado a la solución del extensor de
cadena en un matraz de fondo redondo durante un periodo de
30 minutos a temperatura mantenida a 30°C con lo que se for-
ma una solución de poliuretano-urea-poliamina.

10 Se recoge una pequeña muestra de la solución de
polímero resultante y se somete a análisis por espectro de
absorción en el infrarrojo. Se confirma que no existe la ab-
sorción propia del grupo -NCO a 2250 cm⁻¹.

15 Se añade una solución formada por disolución de
4,3 partes de ácido glicólico acuoso al 70 por ciento en
300 partes de agua a la solución anterior de poliuretano-
urea-poliamina y después se destila la metiletiletona uti-
lizada como disolvente a presión reducida añadiéndose agua
para ajustar la concentración. Se obtiene así una emulsión
estable que tiene un contenido en resina de un 20,0 por
ciento.

20 Se moldea esta emulsión y se seca al aire para
obtener una película flexible transparente. Cuando esta pe-
lícula se trata por el calor a 120°C durante 20 minutos, se
obtiene una película con las siguientes propiedades:

25 módulo 100 por ciento : 20 kg/cm²
módulo 300 por ciento : 28 kg/cm²
resistencia a la tracción : 320 kg/cm²
Alargamiento : 640 por ciento

Ejemplo 1 comparativo

30 Se añaden, gota a gota, 89 partes de la solu-



1 ción de prepolímero de uretano obtenida en el Ejemplo 1 a
una solución de 3,12 partes (0,0303 moles) de dietilentriam
5 mina en 200 partes de metiletilcetona durante un periodo de
30 minutos a una temperatura mantenida a 30°C para que ten-
ga lugar la reacción. Después se añaden 3,64 partes de epi-
clorhidrina y después se lleva a cabo la reacción a 50°C
durende 1 hora.

10 Se añade una solución formada por disolución de
4,3 partes de ácido glicólico acuoso al 70 por ciento en
300 partes de agua a la mezcla de reacción resultante, y
después se destila la metiletilcetona utilizada como disol-
vente entre 40 y 50°C a presión reducida. Se ajusta la con-
centración por adición de agua. Así se obtiene una emulsión
estable que tiene un contenido en resina de un 20,0 por
15 ciento.

Las propiedades mecánicas de una película obte-
nida de esta emulsión tratada por el calor de la misma for-
ma que se ha descrito en el Ejemplo 1 son como siguen:

20	Módulo 100 por ciento	:	18 kg/cm ²
	Módulo 300 por ciento	:	22 kg/cm ²
	Resistencia a la tracción	:	168 kg/cm ²
	Alargamiento	:	600 por ciento

25 Al comparar el Ejemplo 1 (procedimiento de es-
ta invención) con el Ejemplo comparativo 1, se comprenderá
facilmente que la película formada a partir de la emulsión
de poliuretano preparada según el procedimiento de la in-
vención tiene inesperadamente propiedades mecánicas mejora-
das.

30 Ejemplo 2

Se hace reaccionar una mezcla de 195,5 partes



1 de politetrametilenglicol eter (índice de OH = 114,8),
113,6 partes de metiletilcetona y 69,6 partes de una mezcla
de tolilendiisocianato de relación molecular de 2,4-/2,6-
de 80/20 de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo
5 1 para obtener una solución de un prepolímero de uretano que
tiene un contenido en grupos isocianato terminales de 4,32
por ciento.

Aparte se vierte una solución formada disolviendo
10 103 partes (1,0 moles) de dietilentriamina en metiletil
cetona en un matraz de fondo redondo, y se trata con una so
lución formada por disolución de 46,3 partes (0,5 moles) de
epiclorhidrina en metiletilcetona y se hace reaccionar de
la misma manera que la descrita en el Ejemplo 1 para obte
ner una mezcla de reacción de un extensor de cadena libre
15 de grupos epóxido (concentración de 50 por ciento). Después
se disuelven 18,06 partes de la mezcla de reacción (que con
tienen 0,0605 moles del extensor de cadena) en 200 partes
de metiletilcetona, y se añaden gradualmente 100 partes de
la anterior solución de prepolímero de uretano (contenido
20 de isocianato de 4,32 por ciento) a la solución resultante
a lo largo de un periodo de 10 minutos y se agita la mez
cla para que tenga lugar la reacción y obtener una solu
ción de una poliuretano-urea-poliamina.

Después se añaden 7,5 partes de ácido glicólico
25 acuoso al 70 por ciento y 300 partes de agua a 278 partes
de la solución de poliuretano-urea-poliamina así preparada,
y la metiletilcetona se elimina por destilación a presión
reducida para obtener una emulsión estable que tiene un con
tenido en resina de 22,4 por ciento.

30 Una película preparada a partir de esta emul-



1 sión y tratada por calor de la misma forma que se ha descri-
to en el Ejemplo 1 tiene las siguientes propiedades mecáni-
cas:

5	Módulo 100 por ciento	:	19 kg/cm ²
	Módulo 300 por ciento	:	38 kg/cm ²
	Resistencia a la tracción	:	212 kg/cm ²
	Elongación	:	580 por ciento

Ejemplo 2 comparativo

10 Se añaden, gota a gota, 100 partes de la solu-
ción de prepolímero de uretano obtenida en el Ejemplo 2 a
una mezcla de 6,23 partes (0,0605 moles) de dietilentriami-
na y 200 partes de metiletilcetona a lo largo de un periodo
de 20 minutos de la misma forma que en el Ejemplo compara-
tivo 1, y se añaden 7,28 partes de epíclorhidrina a la mez-
15 cla de reacción teniendo lugar después la reacción a 50°C
durante 1 hora.

Después se añaden 300 partes de agua y 8,54 par-
tes de una solución acuosa al 70 por ciento de ácido glicó-
lico a la mezcla de reacción y se elimina la metiletilceto-
20 na por destilación a presión reducida para obtener una emul-
sión estable que tenga un contenido en resina de 30 por cien-
to.

Una película preparada a partir de esta emulsión
y tratada por el calor de la misma forma que se describe en
25 el Ejemplo 1 tiene las siguientes propiedades mecánicas:

30	Módulo 100 por ciento	:	15 kg/cm ²
	Módulo 300 por ciento	:	32 kg/cm ²
	Resistencia a la tracción	:	132 kg/cm ²
	Elongación	:	600 por ciento

Al comparar el Ejemplo 2 (procedimiento de es-



1 ta invención) con el Ejemplo comparativo 2, se comprenderá
facilmente que la película obtenida de la emulsión prepara-
da según el procedimiento de esta invención tiene inespera-
damente propiedades mecánicas mejoradas.

5 Ejemplo 3

Se llevan a un matraz, equipado con agitador y
termómetro, 293,1 partes de politetrametilenglicoleter des-
hidratado (índice de OH de 53,6), 125,6 partes de polioxi-
propilenglicol deshidratado (índice de OH de 55,2), 216,7
10 partes de benceno y 87,0 partes de una mezcla isómera de
tolilendiisocianatos de una relación molas de 2,4-/2,6- de
80/20 y se hace reaccionar la mezcla a 80°C durante 3 horas
para formar una solución de un prepolímero de uretano termi-
nado en isocianato. El contenido de grupo isocianato resi-
15 dual resulta ser 3,37 por ciento.

Aparte, se prepara una mezcla de reacción con
una concentración de 50 por ciento (solución de metiletil-
cetona) a partir de 51,5 partes (0,5 moles) de dietilentria-
mina y 46,3 partes (0,5 moles) de epiclorhidrina de la mis-
20 ma forma que en el Ejemplo 1, y 17,4 partes de la mezcla
así obtenida se disuelven en 200 partes de metiletilcetona.
Se añaden entonces, gota a gota, 100 partes de la solución
de prepolímero de uretano anterior (contenido en isocianato
de 3,37 por ciento) a la solución de extensor de cadena así
25 formada a una temperatura de 26 a 30°C durante un periodo de
10 minutos para que se efectúe la reacción. Se añaden enton-
ces 5,2 partes de ácido glicólico acuoso al 70 por ciento
y 290 partes de agua a 280 partes de la mezcla de reacción
y se elimina el benceno por destilación a presión reducida
30 para obtener una emulsión con un contenido en resina de 30



1 por ciento.

Una película preparada a partir de esta emulsión y tratada por calor de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1 tiene las siguientes propiedades:

5	Módulo 100 por ciento	:	13 kg/cm ²
	Módulo 300 por ciento	:	18 kg/cm ²
	Resistencia a la tracción	:	208 kg/cm ²
	Elongación	:	780 por ciento

Ejemplo 4

10 Se llevan 510,0 partes de polioxipropilenglicol deshidratado (índice de OH = 110,0) y 174,0 partes de una mezcla isómera de toliendiisocianato de relación molecular 2,4-/2,6- de 80/20 en un matraz de fondo redondo equipado con termómetro y agitador, y se mezcla bien todo y se hace
15 reaccionar a 90°C durante 2,5 horas para formar un prepolímero de uretano terminado en isocianato.

En este prepolímero de uretano el contenido de grupo isocianato residual resulta ser de 5,87 por ciento.

20 Aparte se prepara una solución de extensor de cadena de concentración de 50 por ciento (solución de metiletilcetona) a partir de 61,8 partes (0,6 moles) de dietilentríammina y 55,5 partes (0,6 moles) de epíclorhidrina de la misma manera que en el Ejemplo 1, y se mezclan 17,7 partes
25 de la solución con 3,9 partes de piperacina y se diluye la mezcla con 400 partes de metiletilcetona. Después se añaden, gota a gota, 110 partes de la anterior solución de prepolímero diluida con 102 partes de metiletilcetona a la anterior
30 dilución del extensor de cadena entre 30 y 31°C durante un periodo de 10 minutos para efectuar una reacción. Después se añaden 6,2 partes de ácido glicólico acuoso al 70 por ciento



1 y 485 partes de agua a 610 partes de la solución del políme-
ro resultante y se elimina por destilación la metiletilceto-
na a presión reducida para obtener una emulsión de un con-
tenido en resina de 22 por ciento.

5 Una película preparada a partir de esta emulsión
y tratada por calor de la misma forma que se describe en el
Ejemplo 1 tiene las siguientes propiedades mecánicas:

10	Módulo 100 por ciento	:	9 kg/cm ²
	Módulo 300 por ciento	:	16 kg/cm ²
	Resistencia a la tracción	:	168 kg/cm ²
	Elongación	:	570 por ciento

Ejemplo 5

15 Se mezclan 245,2 partes de poli-(1,4-butilen-
etilen adipato) de glicol (índice de OH de 54,9) sintetiza-
do a partir de una mezcla equimolecular de 1,4-butanodiol,
etilenglicol y ácido adípico por condensación deshidratan-
te, 123 partes de metiletilcetona y 41,8 partes de una mez-
cla isómera de tolilendiisocianato de relación molecular de
2,4-/2,6- de 80/20 y se hacen reaccionar a 80°C durante 3
20 horas para obtener una solución de un prepolímero de ureta-
no terminado en isocianato que tiene un contenido en grupo
isocianato de 2,36 por ciento.

25 Se añaden, gota a gota, 100 partes de la solu-
ción de prepolímero de uretano así formada a una solución
formada por dilución de 9,9 partes de la solución del ex-
tensor de cadena obtenida en el Ejemplo 2 (solución de me-
tiletilcetona de concentración del 50 por ciento) con 200
partes de metiletilcetona para que tenga lugar con ello una
reacción. Se añaden 4,4 partes de ácido glicólico acuoso al
30 70 por ciento y 296 partes de agua a 293 partes de la solu-



1 ción de polímero resultante y se elimina la metiletilcetona por destilación a presión reducida para obtener una emulsión homogénea estable de un contenido en resina de un 25 por ciento.

5 La emulsión así obtenida se diluye con agua a diversas relaciones, y cada una de las emulsiones diluidas es homogénea y estable.

Una película preparada a partir de esta emulsión y tratada por calor de la misma manera que en el Ejemplo 1 tiene las siguientes propiedades mecánicas:

Módulo 100 por ciento	:	9 kg/cm ²
Módulo 300 por ciento	:	17 kg/cm ²
Resistencia a la tracción	:	194 kg/cm ²
Elongación	:	1060 por ciento

15 Ejemplo 6

Se emplea 2,4 partes de ácido acético en lugar de 4,3 partes del ácido glicólico acuoso al 70 por ciento empleado en el Ejemplo 1 y se obtiene una emulsión estable que contiene 20,0 por ciento de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1. Una película preparada a partir de esta emulsión y tratada por calor de la misma manera que en el Ejemplo 1 tiene las siguientes propiedades mecánicas:

Módulo 100 por ciento	:	18 kg/cm ²
Módulo 300 por ciento	:	25 kg/cm ²
Resistencia a la tracción	:	309 kg/cm ²
Elongación	:	690 por ciento

25 Ejemplo 7

Se emplea 7,2 partes de ácido clorhídrico acuoso de 35 por ciento en lugar de 7,5 partes de ácido glicólico acuoso de 70 por ciento empleado en el Ejemplo 2 y se

30



1 obtiene una emulsión estable que contiene un 21,0 por cien-
to de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1. Una pe-
lícula preparada a partir de esta emulsión y tratada por el
calor de la misma manera que en el Ejemplo 2 tiene las si-
5 guientes propiedades mecánicas:

Módulo 100 por ciento : 20 kg/cm²
Módulo 300 por ciento : 41 kg/cm²
Resistencia a la tracción : 220 kg/cm²
Elongación : 570 por ciento

10 Ejemplo 8

Se emplean 18,0 partes de ácido nítrico acuoso
de 20 por ciento en lugar de 6,2 partes de ácido glicólico
acuoso al 70 por ciento empleado en el Ejemplo 4 y se obtie-
ne una emulsión que contiene 20 por ciento de resina de la
15 misma manera que en el Ejemplo 4. Una película preparada a
partir de esta emulsión tiene las siguientes propiedades me-
cánicas:

Módulo 100 por ciento : 8 kg/cm²
Módulo 300 por ciento : 15 kg/cm²
20 Resistencia a la tracción : 157 kg/cm²
Elongación : 610 por ciento

En resumen, la Patente de Invención que se so-
licita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para preparar una emulsión
catiónica de poliuretano que comprende:

1º hacer reaccionar, en fase líquida y en un disolven-
te cetónico, a una temperatura entre -20 y +70°C, (A) un
prepolímero de uretano terminado en isocianato preparado
por reacción de un poliol orgánico que tiene un peso mole-
30





1 cular en el intervalo de 200 a 10000 con un exceso de poli
isocianato orgánico, con (B) un exceso de polialquilenpo-
liamina que tiene por lo menos dos grupos amino primarios
o secundarios y que tiene también un grupo funcional de fór-
5 mula $-CH_2-CH(OH)-CH_2X$, donde X es cloro o bromo, siendo el
número total de moles de los grupos amino primarios o secun-
darios en la polialquilenpoliamina mayor que el número to-
tal de moles de grupos isocianato en el prepolímero de ure-
tano terminado en isocianato, siendo llevada a cabo la reac-
10 ción hasta que no puede ser detectada la presencia de gru-
pos $-NCO$, con lo que se forma poliuretano-urea-poliamina, y

10

2º ..añadir al producto de reacción de la etapa 1
una solución acuosa de un ácido para formar una emul-
sión, cuya cantidad es tal, que el pH de la emul-
15 sión poliuretano-urea-poliamina se mantiene dentro del in-
tervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 7.

15

3º tratamiento del producto de la etapa 2 para sepa-
rar el disolvente orgánico de allí y obtener con ello una
emulsión acuosa catiónica de poliuretano como producto fi-
20 nal.

20

2. Un procedimiento, según la reivindicación
1, en el cual el reactivo (B) incluye hasta 50 por ciento,
en equivalente molecular, de diaminas o aductos de óxido
de alquileno, aductos de acrilonitrilo o aductos de acrila-
25 to de diaminas.

25

3. Un procedimiento, según la reivindicación
1, en que la relación de (b) el número total de moles de
los grupos amino que contiene átomos de hidrógeno activo en
la polialquilenpoliamina, a (a) el número total de moles de
30 grupos isocianato en dicho prepolímero de uretano está en

30



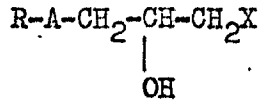


1

el intervalo de $1 < \frac{b}{a} \leq 5$.

4. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en que la polialquilenpoliamina tiene la fórmula

5



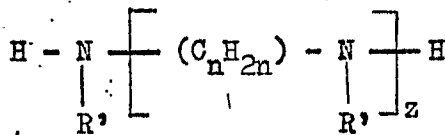
10

donde X es Cl ó Br, A es un grupo amino secundario o terciario y R es alquileo que tiene por lo menos un grupo amino primario o secundario, teniendo en cuenta que la suma de los grupos amino primario o secundario primario y secundario sea al menos dos.

15

5. Un procedimiento, según la reivindicación 4 en que dicha polialquilenpoliamina se prepara por reacción, entre 10 y 80°C, durante 0,5 a 5 horas, de epíclorhidrina o epibromhidrina con una poliamina que tiene la fórmula

20



donde n es un número entero mayor de uno, z es un número entero entre 2 y 4 y R' es hidrógeno, alquilo que tiene uno a 4 átomos de carbono o hidroxialquilo que tiene uno a 4 átomos de carbono.

25

6. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en que dicho ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido propiónico, ácido monocloroacético y ácido glicólico.

30

7. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en que dicho ácido es ácido glicólico.



1 8. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA EMULSION CATIONICA DE PO-
LIURETANO.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintisiete pági-
nas mecanografiadas.

Madrid, 18 setiembre 1.974
BERNARDO UNGRIA
p.p.

10

15

20

25

30