



Int. Cl. C 08 G

Nº 430.191

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KAO SOAP CO., LTD.

RESIDENCIA: 1, 1-chome, Nihonbashi-Kayabacho, Chuo-
ku, Tokyo, Japon.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA
EMULSION DE POLIURETANO ANFOTERO.

Prioridad: Patente japonesa n.º 105301/73 del 18.9.73.



1
5
10
15
20
25
30

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE EMULSIONES DE POLIURETANO ANFOTERO.

Resumen del descubrimiento

Procedimiento para la preparación de emulsiones de poliuretano anfóteras que comprende una extensión de cadena de un prepolímero de uretano con grupos de isocianato en los extremos de la molécula, haciendolo reaccionar con una poliamina polialquilenica que tiene, por lo menos, dos grupos amino primarios o secundarios, y tambien un grupo funcional de la fórmula: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$, en la que X es Cl o Br, para formar un poliuretano-urea-poliamina convirtiendo los grupos amino del producto resultante en anfóteros, haciendo reaccionar el producto resultante con un compuesto anfótero en una cantidad suficiente para emulsionar el polímero final, eligiéndose el compuesto anfótero del grupo compuesto por 1,3-propanesultona, 1,4-butanosultona, β -propiolactona, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona, δ -valerolactona y los carboxilatos monohalogenados de sodio, que tienen la fórmula $\text{X}'-(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$, en la que X' es halógeno y n un número entero de 1 ó 2 o haciendo reaccionar el producto resultante con un compuesto seleccionado a partir del grupo consistente en acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y acrilonitrilo, e hidrolizando el producto de reacción resultante, y mezclando, luego, el polímero anfótero resultante con agua.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento de preparación de emulsiones de poliuretano. Más particularmen-



1 te esta invención se refiere a un procedimiento de prepara-
ción de emulsiones de poliuretano autoemulsionable anfótero
estable homogéneas.

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

5 Se han conocido varios procedimientos para la
preparación de emulsiones de poliuretano en la técnica. Por
ejemplo, una emulsión de poliuretano desprovisto de emulgen-
te, a saber, la llamada emulsión de poliuretano autoemulsio-
nable puede prepararse por un procedimiento que consiste en
10 hacer reaccionar un compuesto polihidroxiado con un exceso
de un poliisocianato orgánico para formar un prepolímero de
uretano con grupos de isocianato terminales, extendiendo
la cadena del prepolímero de uretano con un extendedor de
cadena que contiene un átomo hidrógeno activo para formar un
15 poliuretano con grupos hidroxilo o amino primarios o secun-
darios, haciendo reaccionar el producto resultante con una
sultona, una lactona o semejantes, y mezclando el producto
de reacción con agua.

20 De acuerdo con otro procedimiento conocido, una
composición de poliuretano puede ser dispersada en agua en
presencia de un emulsionador.

25 En general, las resinas de poliuretano tienen
propiedades físicas y químicas excelentes. Existe, sin em-
bargo, un problema serio en la aplicación práctica de las
emulsiones de poliuretano. Más específicamente, las propie-
dades físicas y químicas de las películas de resina de po-
liuretano obtenidas a partir de emulsiones de poliuretano
preparadas de acuerdo con procedimientos convencionales, ta-
30 les como los mencionados anteriormente, son muy inferiores
a las propiedades físicas y químicas de películas hechas de



1

resinas de poliuretano de tipo reticulado, ya que es difícil introducir las reticulaciones en el poliuretano por medios químicos, o por la presencia de un emulsionador residual en la resina de poliuretano.

5

En general, cuando se utiliza un polímero que contiene poliuretano con reticulaciones estrechas, resulta muy difícil el tratamiento del polímero durante las fases de preparación porque el polímero es infusible e insoluble. Consiguientemente, es sustancialmente imposible conseguir una emulsión dispersando ese polímero en el agua, e incluso si ese polímero de poliuretano puede ser dispersado en el agua en muchos casos la emulsión resultante resulta inestable.

10

15

Como medida efectiva para obviar ese problema, puede mencionarse un procedimiento que consiste en hacer reaccionar un prepolímero de uretano con un exceso de una poliamida polialquilénica, haciendo reaccionar el poliuretano-urea-poliamina resultante con una epihalohidrina, haciendo reaccionar el producto resultante con una sulfona, lactona o carboxilato monohalogenado de sodio en cantidad suficiente para emulsionar el polímero final, y mezclando la reacción resultante con agua para formar una emulsión de poliuretano. Sin embargo, en este procedimiento, como la reacción entre el poliuretano-urea-poliamina y la epihalohidrina se efectúa en un sistema polímero, la reactividad del poliuretano-urea-poliamina es baja y, por lo tanto, en muchos casos no se forman reticulaciones a una densidad suficiente en las películas tratadas por calor preparadas a partir de las emulsiones preparadas de acuerdo con este procedimiento.

20

25

30



RESUMEN DE LA INVENCION

1

Hemos descubierto emulsiones de poliuretano autoemulsionable anfótero que contienen un grupo funcional que posee la propiedad de formar una reticulación.

5

Más específicamente, hemos descubierto que la estructura de halohidrina es muy efectiva como grupo funcional reactivo para formar reticulaciones durante el tratamiento por calor de una resina de poliuretano, y que una poliamina polialquilénica con un grupo funcional de la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$, en la que X es Cl o Br, es muy efectiva como compuesto tanto para extender la cadena de un prepolímero de uretano como para introducir una cantidad seleccionada de halohidrina en el polímero resultante.

10

15

20

25

30

De acuerdo con esta invención, se proporciona un procedimiento para preparar emulsiones de poliuretano anfótero que consiste en extender la cadena de un prepolímero de uretano que tiene grupos de isocianato terminal, el cual es preparado a partir de un compuesto de polihidroxilo y un exceso de un poliisocianato, con una poliamina polialquilénica que tiene un grupo funcional representado por la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$ en la que X es Cl o Br, para formar así un poliuretano-urea-poliamina, haciendo reaccionar el producto así formado anfótero con una sultona, lactona o carboxilato monohalogenado de sodio, o con un acrilato o acrilonitrilo seguido por hidrólisis, y mezclando el producto de reacción resultante con agua, para formar así una emulsión de poliuretano autoemulsionable anfótera. El componente de resina en la emulsión de poliuretano formada así, o bien no tiene reticulaciones, o solo tiene un número muy pequeño de reticulaciones. Cuando se trata por



1 calor una película de resina de poliuretano, secando esta
emulsión de poliuretano, se forman reticulaciones fuertes,
y mejoran notablemente las propiedades físicas y químicas
de la resina de poliuretano. Esta propiedad específica
5 de la emulsión de poliuretano, según esta invención, es
una de las ventajas primordiales de esta invención.

La poliamina polialquilénica que tiene un grupo
funcional de la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$, en la que X es
Cl o Br, que es utilizada en esta invención como un exten-
10 dedor de la cadena de un prepolímero de uretano, es un pro-
ducto de reacción obtenido haciendo reaccionar una poliami-
na polialquilénica con una epihalohidrina tal como la epi-
clorohidrina y la epibromohidrina. Tiene la siguiente fór-
mula (1)



en la que X es Cl o Br, A es un grupo amino secundario o
terciario y R es un grupo alquileno que tiene, por lo menos
un grupo amino primario o secundario, con la condición de
20 que el compuesto representado incluye, por lo menos, dos
grupos amino primarios o secundarios.

Consiguientemente, un poliuretano-urea-poliamina
obtenido por extensión de la cadena de un prepolímero de ure-
tano con un extendedor de cadena que tiene la fórmula (1)
25 contiene una estructura de halohidrina en la molécula. A cau-
sa de la presencia de esta estructura de halohidrina, se for-
man reticulaciones fuertes cuando se calienta una película
de la emulsión resultante.

30 El poliuretano-urea-poliamina utilizado en esta
invención es obtenido haciendo reaccionar un prepolímero de



1

uretano que tiene grupos de isocianato terminales, que se deriva de un compuesto de polihidroxilo y un exceso de un isocianato polifuncional, con un extendedor de cadena de la fórmula (1) preferiblemente en un disolvente de tipo cetona, tal como la acetona o la metiletilcetona.

5

10

Como isocianato polifuncional, puede emplearse, por ejemplo, diisocianatos aromáticos, alifáticos y alicíclicos, tales como 1,5-naftilen diisocianato, 4,4'-difenilmetan diisocianato, 4,4'-difenildimetilmetan diisocianato, di- y tetra-alquildifenilmetan diisocianatos, 4,4'-dibenzil diisocianato, 1,3-fenilen diisocianato, 1,4-fenil diisocianato y tolilen diisocianatos, isocianatos clorados, isocianatos brominados, isocianatos que contienen fósforo, 1,4-butilen diisocianato, 1,6-hexametilen diisocianato, lisin diisocianato, dicitclohexilmetan diisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, xilen diisocianato y similares. Además, es posible emplear triisocianatos tales como 1-metilbenzol-2,4,6-triisocianato, bifenil-2,4,4'-triisocianato y trifenilmetan diisocianato en combinación con los diisocianatos arriba mencionados.

15

20

25

Los compuestos de polihidroxilo utilizados en la preparación de un prepolímero de uretano que va a emplearse en el procedimiento de esta invención son los que tienen un peso molecular de 200 a 10.000. Cualesquiera de los compuestos de polihidroxilo utilizados generalmente en la preparación de poliuretanos, tales como poliéteres, poliésteres, poliésteres amidas, poliacetales, politioéteres, polibutadiénlicos y similares pueden ser empleados en esta invención.

30

Como poliéter, pueden mencionarse por ejemplo, -



1 éteres cíclicos tales como los obtenidos por la polimeriza-
ción de apertura del anillo o la copolimerización de óxido
de etileno, óxido de propileno; óxido de butileno, tetrahi-
drofurano y similares, y sus copolímeros de injerto.

5 Además, pueden utilizarse poliéteres homogéneos
o poliéteres mixtos formados por condensación, por ejemplo
de hexanediol, metilhexanediol, heptanediol y octanediol.
También es posible utilizar glicoles propoxilados y etoxi-
lados.

10 Como ejemplos típicos de poliéster, puede citar-
se los glicoles de poliéster obtenidos por condensación
dehidrogenizante de ácidos dibásicos y glicoles saturados
o no saturados de bajo peso molecular, tales como etilengli-
col, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopen-
15 tilglicol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, 2-etil-1,3-
hexanodiol, 1,4-butanodiol, bisfenol A, dietilenglicol, di-
propilenglicol y similares y poliéster glicoles obtenidos
por polimerización de apertura del anillo de ésteres cícli-
cos.

20 Como politioéter se emplean preferentemente produc-
tos de homopolicondensación de tioglicoles y productos de
copolicondensación de tioglicoles con otros glicoles.

25 Como poliacetal, pueden citarse, por ejemplo,
poliacetales insolubles en el agua derivados de hexanediol
o 4,4'-dioxietoxidifenilmetano y formaldehído.

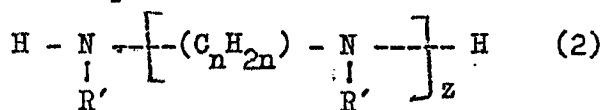
30 Los glicoles generalmente utilizados junto con
los compuestos de polihidroxilo antes citados, tales como
etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, y N-alquil-
dietanol aminas que tienen un grupo alquilo de 1 a 22 átomos
de carbono pueden emplearse en combinación con los polial-



1 coholes de resultar necesario.

5 Como poliamina polialquilénica utilizada en el proceso de esta invención pueden utilizarse varias poliaminas polialquilénicas, tales como la poliamina de polietileno, la poliamina de polipropileno, la poliamina de polibutileno y similares en esta invención.

10 Más particularmente, la poliamina de polialquileo utilizada en esta invención son poliaminas que contienen en la molécula de 2 a aproximadamente 4 unidades conectantes que tienen la fórmula $-C_n-H_{2n}-$, en la que n es un número entero mayor de uno, generalmente de 2 a 6. Las unidades conectantes conectan entre sí los átomos de nitrógeno. Los átomos de nitrógeno pueden ligarse a átomos de carbono adyacentes en la unidad $-C_nH_{2n}$ pero no pueden ligarse al mismo átomo de carbono. Las poliaminas tienen la fórmula



15 en la que n tiene el valor anteriormente señalado, z es un número entero de 2 a 4, y R', que puede ser igual o diferente, son hidrógeno, alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono ó hidroxialquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono.

20 Más específicamente, pueden utilizarse no solo poliaminas tales como dietilen triamina, trietilen tetramina tetraetilen pentamina y dipropilen triamina, sino también mezclas y varios productos crudos que contienen estas poliaminas.

25 También es posible utilizar poliaminas sustituidas con hidroxiloalquilos en combinación con las poliaminas anteriores.

30



1
5
10
15
20
25
30

En algunos casos, con objeto de cambiar la densidad de los grupos hidrofílicos en la emulsión de poliuretano obtenida de acuerdo con esta invención, o para mejorar las propiedades de las películas realizadas a partir de la emulsión, se prefiere cambiar o aumentar la distancia entre los grupos amino que contienen hidrógenos activos en la molécula de poliuretano-urea-poliamina. Esto puede lograrse substituyendo una parte de la poliamina polialquilénica, con etileno diamina, propileno diamina, hexametileno diamina piperacina, fenileno diamina, un producto de sustitución de esa diamina con un grupo alquilo saturado de 1 a 22 átomos de carbono, o un aducto de óxido de alquileo, un aducto de acrilonitrilo o un aducto de acrilato de esa diamina. En general, el objetivo precedente puede lograrse reemplazando hasta aproximadamente un 50% molar de la poliamina polialquilénica por la diamina.

Como epihalohidrina que emplear para preparar el extendedor de cadena de la fórmula (1) por reacción con la poliamina polialquilénica anterior, se emplean efectivamente la epiclorohidrina y la epibromohidrina, si bien se prefiere la epiclorohidrina. La poliamina polialquilénica utilizada se selecciona de tal forma que el extendedor de cadena de la fórmula (1) contenga, por lo menos 2 grupos amino y, por lo menos, dos de los grupos amino contenidos sean grupos amino primarios o secundarios. Cuando se hace reaccionar la poliamina polialquilénica con la epihalohidrina para formar un extendedor de cadena de la fórmula (1), se prefiere que se haga reaccionar a ambas en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como el benceno.

En la reacción entre la poliamina polialquilénica



1 y la epihalohidrina, la razón de los dos reactivos difiere
según el número de grupos amino contenidos en una molécula
de la poliamina polialquilénica, pero esta razón debería
ser seleccionada, de forma que, por lo menos, dos grupos
5 amino primarios o secundarios estén contenidos en una molé-
cula del producto de la fórmula (1).

Esta reacción se efectúa, generalmente, a una -
temperatura de 10 a 80°C. Cuando la reacción se efectúa a
una temperatura demasiado alta, el producto se vuelve resi-
10 noso.

El tiempo de reacción varía según la temperatura
de reacción y el tipo de poliamina polialquilénica utiliza-
do, pero se suele preferir que la reacción se efectúe duran-
te 0,5 a 5 horas.

15 La preparación del prepolímero de uretano termina-
do en isocianato utilizado en esta invención se realiza en
presencia de un disolvente inerte, como el benceno, con o
sin un disolvente.

20 Cuando se utiliza un poliisocianato aromático
con el compuesto polihidroxilo, se aplica 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.

25 En la preparación del prepolímero de uretano,
se prefiere que la cantidad de poliisocianato sea seleccio-
nada de forma que todos los grupos de hidroxilo se hagan
reaccionar con los grupos de isocianato del poliisocianato.

30 Más específicamente, se prefiere que la razón
del número total de moles de los grupos -NCO con respecto
al número total de moles de los átomos de hidrógeno reacti-



1077

1 vo: (grupos -OH) esté entre el intervalo 1.1:1.0 y 5.0:1.0.
La reacción entre el prepolímero de uretano terminado en
isocianato y el extensor de cadena de la fórmula (1) se -
efectúa preferentemente bajo una presión atmosférica a una
5 temperatura entre -20 y +70°C en un disolvente de tipo ce-
tona.

Como disolvente del tipo cetona, puede emplearse
por ejemplo, acetona, metiletilcetona, dietilcetona, dipropil
cetona, metilisobutilcetona, y metilisopropilcetona. Se pre-
fiere utilizar la acetona y la metiletilcetona especialmen-
10 te.

.. Es posible emplear un disolvente mixto de un di-
solvente de tipo cetona con benceno, tetrahidrofurano, dio-
xano, un éster del ácido acético, la dimetilformamida o un
15 disolvente clorado.

El tiempo de reacción varía según la temperatura
de reacción y la reactividad del compuesto de poliisociana-
to utilizado. Se adopta un tiempo de reacción más corto o
más largo según las condiciones de reacción. Se prosigue
20 la reacción hasta que la absorción a 2250 cm^{-1} debido al -
grupo -NCO desaparezca en el espectro de absorción infrarro-
jo medida sobre muestras de la mezcla de reacción tomadas
durante la reacción. En general, la reacción se realiza du-
rante 0,5 a 2 horas.

25 En la reacción de los grupos de isocianato en am-
bas extremidades de la molécula del prepolímero de uretano
con el extensor de cadena de la fórmula (1) es fundamental
que el número total de moles de los grupos amino primario y
secundario sea mayor que el número total de moles de los
30 grupos de isocianato. A medida que el número total de moles



1 de los grupos amino se acerca al número total de moles de
los grupos de isocianato, el peso molecular del poliuretano-
urea-poliamina resultante se hace grande, y se forma un pro-
ducto gelificado o un producto con una gran tendencia a geli-
ficarse. Si la razón del número de moles de los grupos amino
5 con respecto a los grupos de isocianato es demasiado eleva-
da, el peso molecular del poliuretano-urea-poliamina resul-
tante se hace pequeño, y si se emplea el poliuretano-urea-
poliamina de tan bajo peso molecular como agente intermedia-
rio para preparar la emulsión de poliuretano, resulta impo-
sible obtener un producto resinoso de propiedades físicas
10 excelente a partir de tal emulsión. Se prefiere que la razón
del número (B) de moles de grupos amino que contienen hidró-
genos activos en el extendedor de cadena de la fórmula (1)
con respecto al número (A) de moles de grupos de isocianato
15 en el prepolímero de uretano terminado en isocianato esté
en el ámbito de $1 < B/A \leq 5$, especialmente $1 < B/A \leq 3$. Se prefiere
que el poliuretano-urea-poliamina tenga un peso molecu-
lar de 5000 a 100000.

20 En el extendedor de cadena de la fórmula (1) se
encuentran grupos de hidroxilo capaces de reaccionar con -
grupos de isocianato, pero la reacción entre los grupos de hi-
droxilo y de isocianato no avanza sustancialmente, porque
el índice de la reacción entre los grupos amino primarios o
25 secundarios y los grupos de isocianato es mucho mayor que
el índice de la reacción entre los grupos de hidroxilo y los
grupos de isocianato y porque el número de grupos amino pri-
marios o secundarios es mayor que el número de grupos de iso-
cianato. Consiguientemente, los grupos de hidroxilo conteni-
30 dos en el extendedor de cadena se dejan, sustancialmente, sin



1 reaccionar y son conectados con el poliuretano-urea-poliamina en estado libre (-OH).

5 Los grupos amino del poliuretano-urea-prepolímero así formado se vuelven anfóteros haciendo reaccionar el poliuretano-urea-poliamina con una lactona, sultona o carboxilato monohalogenado de sodio en una cantidad suficiente para emulsionar el polímero final, o haciendo reaccionar el poliuretano-urea-poliamina con un acrilato, o metacrilato, o acrilonitrilo, e hidrolizando el producto de reacción. Cuando se mezcla el polímero resultante con agua, se obtiene una emulsión de poliuretano autoemulsionable anfótero. El disolvente utilizado para la reacción puede destilarse por calor, y la estabilidad de la emulsión no resulta degradada en absoluto por destilación del disolvente.

15 Como sultona, en esta invención se prefiere emplear 1,3-propanosultona y 1,4-butanosultona. Como lactona se prefiere emplear β -propiolactona, γ -butirolactona, ξ -caprolactona y δ -valerolactona.

20 Como carboxilato monohalogenado de sodio que tiene la fórmula $X'(CH_2)_n COONa$, en la que X' es un átomo de halógeno y n es un número entero de 1 ó 2, puede citarse, por ejemplo, el monocloroacetato sódico, el monocloropropionato sódico, el monoyodoacetato sódico, el monoyocopropionato sódico, el monofluoroacetato sódico y el monofluoropropionato sódico. De ellos, se prefiere el monocloroacetato sódico para llevar a cabo el procedimiento a escala industrial.

30 La reacción entre el poliuretano-urea-poliamina y el compuesto anterior para convertir los grupos amino en anfóteros se efectúa generalmente a una temperatura de +40



1 a +70°C durante 3 a 7 horas. Se confirma la terminación de la reacción mediante la observación del estado emulsionado subsiguiente a la adición de agua a la mezcla de reacción y cuando se agita la mezcla.

5 Como acrilato o metacrilato, se prefiere utilizar acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo. También puede utilizarse acrilonitrilo.

10 La reacción entre el poliuretano-urea-poliamina y los acrilatos y metacrilatos anteriores se efectúa, generalmente, a una temperatura de 50°C y 80°C durante 3 a 7 horas. Luego se hidrolizan los grupos éster añadiendo una solución acuosa de un álcali y efectuando una hidrólisis a temperatura entre 40 y 70°C durante 2 a 5 horas. En general
15 los grupos amino primarios y secundarios en el poliuretano-urea-poliamina se vuelven anfóteros haciendo reaccionar el poliuretano-urea-poliamina con un compuesto anfótero (los específicos, la sultona, lactona, carboxilato monohalogenado
20 sódico o acrilato alquilo inferior anteriormente mencionados) en cantidad suficiente para emulsionar el polímero final. Se prefiere que la razón molar de ese agente anfótero con respecto a los grupos amino totales en el poliuretano-urea-poliamina sea de 0.5:1 a 2.0:1.

25 La emulsión de poliuretano preparada de acuerdo con el procedimiento de esta invención es la llamada emulsión autoemulsionable desprovista de emulgente. Pero con objeto de mejorar la estabilidad de la emulsión, se permite añadir un emulgente conocido en cantidad tal que no modifique drásticamente las propiedades de la resina de poliuretano.

30 De acuerdo con el procedimiento anterior y de acuer



1

do con la invención, puede conseguirse una emulsión de baja viscosidad que tiene, ordinariamente, un contenido en resina de un 5 a un 50 por ciento ponderal. La ventaja más señalada de esta invención es que la resina de poliuretano contenida en la emulsión así formada contiene un grupo reactivo $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$, en la que X es Cl o Br, que puede formar reticulaciones sometido a calor.

5

10

Cuando la emulsión de poliuretano preparada de acuerdo con esta invención se impregna en materiales fibrosos, géneros no tejidos, papel, cuero, caucho, madera, metales, vidrio o plásticos o se disponga en capas o se vaporice sobre superficies de estos sustratos, y luego se seca la emulsión, se pueden conseguir películas de un toque perfeccionado y capas de superficie con mejores propiedades. Además, la emulsión preparada de acuerdo con el procedimiento de esta invención puede utilizarse en los campos de la ingeniería civil y de la construcción, y también como un adhesivo o similar.

15

20

Esta invención va a ser explicada ahora más detalladamente con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos que, en modo alguno, limitan el alcance de esta invención.

25

En los ejemplos todas las referencias a las "partes" y "porcentajes" se hacen sobre una base ponderal a menos que se haga indicación en contrario.

EJEMPLO 1.

30

(1) Se disuelven 103 partes de dietilen triamina en 103 partes de metil etil cetona, y se vierte la solución en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador y un termómetro. Se añade una solución formada mediante la dilución



1 de 30,8 partes de epíclorhidrina con 30,8 partes de metil
etilcetona, gota a gota, a la solución anterior durante 20
minutos a una temperatura de 30 a 40°C, y se hace reaccionar
la mezcla agitándola a 45°C durante 1,5 horas para obtener
5 una solución de un extendedor de cadena.

El producto contiene cloro unido covalentemente pero está libre de grupos de epóxido.

(2) Se vierten 327 partes de eter glicol polite-
trametilénico (índice OH = 54,9) deshidratado a 11°C bajo
10 30 mm Hg durante una hora, 164 partes de benceno y 55,7
partes de una mezcla de tolieno diisocianato isomérico de
una razón molar 2,4/2,6 de 80/20 en un matraz equipado con
un termómetro y un agitador, y se hace reaccionar la mezcla
agitándola a 75°C durante 1,5 horas para obtener una solu-
15 ción de un prepolímero de uretano con un contenido de isocia-
nato de 2,43 por ciento.

Se diluyen 8,11 partes de la solución del exten-
dedor de cadena así formada (concentración de 50 por cien-
to) con 200 partes de metil etil cetona, y la solución di-
20 luida se mezcla bien en un matraz separable provisto de un
termómetro y un agitador. Luego se añaden 89 partes de la
solución de prepolímero de uretano gota a gota al extende-
dor de cadena arriba diluido durante un periodo de 30 minu-
tos, y la mezcla se hace reaccionar a 50°C durante 30 minu-
25 tos.

Se recoge una pequeña cantidad de una muestra de
la solución de polímero resultante, y se somete al análisis
por el espectro de absorción infrarrojo. Se confirma que no
hay absorción debida al grupo-NCO a 2250 cm⁻¹.

30 Más tarde, se añaden 2,84 partes de β-propiolac-



1

tona a la solución de polímero y se hace reaccionar la mezcla a 50°C durante 1 hora. Más tarde, se añaden 300 partes de agua al producto de reacción, y se mezcla completamente. Se destilan la metil etil cetona y el benceno bajo una presión reducida para obtener una emulsión blanca lechosa con un contenido en resina de un 20 por ciento.

5

El pH de la emulsión es 7,0 y la emulsión puede ser diluida homogéneamente con agua a varias concentraciones.

10

Esta emulsión se vierte sobre una placa que tiene una superficie cubierta con Teflon, y luego se seca al aire para obtener una película flexible transparente. Cuando esta película se trata por calor a 120°C durante 20 minutos, se consigue una película con las siguientes propiedades:

15

Módulo del 100 por cien: 18 kg/cm².

Módulo del 300 por cien: 38 kg/cm².

Resistencia a la tracción: 362 kg/cm².

Alargamiento: 720 por ciento.

EJEMPLO COMPARATIVO I

20

Se vierten 3,2 partes de dietilen triamina diluidas con 200 partes de metil etil cetona en un matraz de fondo redondo provisto de un termómetro y un agitador, y se añaden 89 partes de la solución de prepolímero de uretano obtenida en el ejemplo 1 gota a gota a la triamina diluida a 30°C durante un periodo de 30 minutos, y se hace reaccionar la mezcla agitándola a 50°C durante 30 minutos.

25

30

Luego se añaden 2,8 partes de epíclorhidrina a la mezcla de reacción y se efectúa la reacción a 50°C durante 1 hora. Luego se añaden 2,8 partes de β -propiolactona a la mezcla de reacción y se prosigue la reacción a 50°C du-



1 rante 1 hora. Se mezcla bien el producto de reacción con 300 partes de agua, y se destilan la metil etil cetona y el benceno a presión reducida para obtener una emulsión con un contenido en resina de un 20 por ciento.

5 Las propiedades mecánicas de una película obtenida de esta emulsión tratada por calor en la misma manera como se describe en el ejemplo 1 son las siguientes:

Módulo del 100 por cien.: 17 kg/cm²

Módulo del 300 por cien: 30 kg/cm²

10 Resistencia a la tracción: 282 kg/cm²

Alargamiento: 750 por ciento.

15 Cuando se compara el ejemplo 1 (procedimiento de esta invención) con el ejemplo comparativo 1, se comprende fácilmente que la película formada de la emulsión de poliuretano preparada de acuerdo con el procedimiento de esta invención posee propiedades mecánicas inesperadamente mejores.

EJEMPLO 2

20 Se repiten los procedimientos del ejemplo 1 de la misma manera excepto que se emplean 4,81 partes de 1,3-propanosultona en vez de 2,84 partes de β -propiolactona y se efectúa la reacción a 50°C durante 1 hora. De la misma forma que en el ejemplo 1, se añaden 300 partes de agua a la mezcla de reacción para obtener una emulsión blanca

25 lechosa homogénea estable, con un pH de 7,0 y un contenido en resina de un 20 por ciento. Esta emulsión puede ser diluida homogéneamente con agua a varias concentraciones. Una película preparada a partir de esta emulsión y tratada por calor en la misma forma que la descrita en el ejemplo 1, -

30 tiene las siguientes propiedades mecánicas:



1

Módulo del 100 por cien: 21 kg/cm².
Módulo del 300 por cien: 34 kg/cm².
Resistencia a la tracción: 298 kg/cm²
Alargamiento: 84 por ciento.

5

EJEMPLO COMPARATIVO 2

10

Se repiten los procedimientos del ejemplo comparativo 1 de la misma forma excepto que se utilizan 4,81 partes de 1,3-propanosultona en vez de 2,84 partes de β -propiolactona y se efectúa la reacción a 50°C durante 1 hora. Luego de la misma forma que en el ejemplo comparativo 1, se añaden 300 partes de agua al producto de reacción resultante para obtener una emulsión con un contenido en resina del 20 por ciento.

15

Una película preparada a partir de ésta emulsión y tratada por calor de la misma manera que se describe en el ejemplo 1 tenía las siguientes propiedades mecánicas:

20

Módulo del 100 por cien: 20 kg/cm².
Módulo del 300 por cien: 28 kg/cm².
Resistencia a la tracción: 223 kg/cm².
Alargamiento: 810 por ciento.

25

Cuando el ejemplo 2 (procedimiento de esta invención) se compara con el ejemplo comparativo 2, se comprenderá fácilmente que la película obtenida a partir de la emulsión preparada de acuerdo con el procedimiento de esta invención posee propiedades mecánicas inesperadamente mejores.

30

EJEMPLO 3

Se vierte una solución de 103 partes de dietilentríamina en 103 partes de metil etil cetona en un matraz de fondo redondo provisto de un termómetro y un agitador, y se añade una solución de 92,5 partes de epíclorhidrina en 92,5



1 partes de epíclorhidrina, gota a gota a la solución ante-
rior durante un periodo de 30 minutos a una temperatura de
30 a 45°C. Se hace reaccionar la mezcla a 45°C durante 1,5
5 horas para obtener una solución de un extendidor de cadena
desprovisto de grupos epóxido pero que contenga cloro unido
covalentemente.

Separadamente, se hicieron reaccionar 202 partes
de éter glicol politetrametilénico (índice OH de 55,3) des-
hidratado a 100°C bajo 10 mm Hg durante 1 hora, 90 partes
10 de benceno y 34,8 partes de una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6
de tolueno diisocianatos agitando a 80°C para formar una
solución de un prepolímero de uretano que posee un grupo de
isocianato terminal con un contenido de un 2,50 por ciento.
Se vierten a otro matraz provisto de un agitador y un termo-
15 metro 14,5 partes de la solución de extendedor de cadena
antes mencionada y 250 partes de metil etil cetona, y se
añaden 100 partes de la solución de prepolímero anterior,
gota a gota, a la mezcla durante un periodo de 2 horas a
una temperatura mantenida a 10°C mediante refrigeración ex-
20 terna por hielo. Luego, se efectúa la reacción a 50°C du-
rante 30 minutos.

Posteriormente, se añaden 5,2 partes de acrilato
de metilo a la mezcla de reacción, y se efectúa la reacción
a 70°C durante 5 horas agitándola. Luego se añade una solu-
25 ción de 1,0 parte de hidróxido sódico en 20 partes de agua
a la mezcla de reacción, y se calienta la mezcla a 60°C du-
rante 3 horas agitándola para hidrolizar el éster de metilo.

Más tarde, se añaden 200 partes de agua a la so-
lución de polímero resultante, y se destilan el benceno y
30 la metil etil cetona a una presión reducida, ajustándose la



1

concentración mediante la adición de agua.

Así se obtiene una emulsión estable de baja viscosidad con un contenido en resina del 25 por ciento.

5

En la preparación de esta emulsión de poliuretano, si la reacción por la adición de acrilato de metilo o la reacción por hidrólisis de éster de metilo resultaran insuficientes, cuando se añaden 200 partes de agua, se produce una gelificación o la emulsión resultante se haría inestable. Consiguientemente, es importante que las dos reacciones anteriores se efectúen suficientemente.

10

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

15

Módulo del 100 por cien: 17 kg/cm²

Módulo del 300 por cien: 23 kg/cm²

Resistencia a la tracción: 308 kg/cm²

Alargamiento: 770 por ciento.

EJEMPLO 4

20

Se hacen reaccionar 708 partes de polioxipropileno glicol (índice OH de 158,5) y 414 partes de diisocianato de lisina a una temperatura de 100°C durante 3 horas para obtener un prepolímero de uretano con un grupo de isocianato terminal de 7,45 por ciento.

25

Se vierten 61,2 partes de la solución de extendedor de cadena preparada en el ejemplo 3 y 300 partes de acetona en otro matraz, y se mezclan bien. Se añade una solución formada por la dilución de 150 partes del prepolímero de uretano anterior con 100 partes de benceno, gota a gota, a la mezcla precedente durante un período de 20 minutos a una temperatura mantenida a 20°C, y luego se mantiene la mezcla

30



1 a una temperatura de 50°C durante 30 minutos.

5 Más tarde, se añaden 14,7 partes de β -propiolactona a la mezcla de reacción resultante, y se efectúa la reacción a una temperatura de 50°C durante 2 horas, agitando. Luego, se colocan 600 partes de agua en la mezcla de reacción resultante y se mezclan bien. Más tarde, se destilan los disolventes bajo presión reducida y se ajusta la concentración añadiendo agua para obtener una emulsión semi-transparente homogénea estable con un contenido en resina del 20 por ciento.

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

- 15 Módulo del 100 por cien: 22 kg/cm²
- Módulo del 300 por cien: 47 kg/cm²
- Resistencia a la tracción: 236 kg/cm²
- Alargamiento: 580 por ciento.

EJEMPLO 5

20 Se hace reaccionar una mezcla de 2036 partes de poli-(etilen adipato)-glicol (inde ON de 55,1) preparada a partir de etilen glicol y ácido adípico mediante una condensación deshidratante, 420 partes de 1,5-naftilendiisocianato y 2456 partes de metil etil cetona a una temperatura de 75°C durante 4 horas para obtener una solución de un prepolímero de uretano con un grupo de isocianato terminal de 1,69 por ciento.

25 Se vierten 18,5 partes de la solución del extensor de cadena obtenida en el ejemplo 3 a otro matraz de fondo redondo, y se añaden 400 partes de acetona y 200 partes de la solución anterior de prepolímero de uretano, gota a -

30



1 gota, a la mezcla durante un periodo de 35 minutos a una -
temperatura mantenida a 50°C. Luego se calienta la mezcla
a 50°C durante 30 minutos, agitándola.

5 Más tarde, se añaden 7,5 partes de propanosulto-
na a la mezcla de reacción anterior, y se efectúa la reac-
ción a 60°C agitándola durante 1,5 horas. Entonces, se colo-
can 400 partes de agua en la mezcla de reacción y se mezclan
destilándose la acetona y la metil etil cetona a presión re-
ducida. Acto seguido, se ajusta la concentración añadiendo
10 agua.

Se obtiene una emulsión estable homogénea de co-
lor blanco lechoso, con un contenido en resina del 20 por
ciento.

15 Una película preparada a partir de esta emulsión
y tratada por calor de la misma forma que en el ejemplo I,
tiene las siguientes propiedades mecánicas:

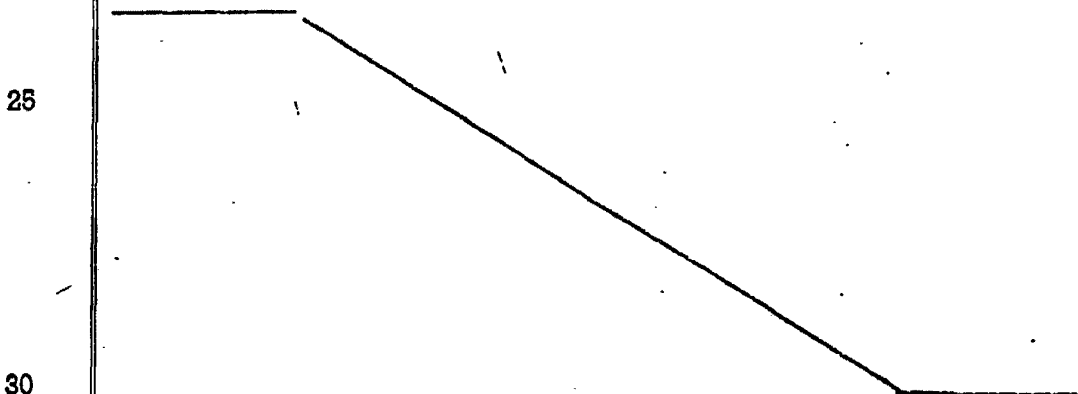
Módulo del 100 por ciento: 28 kg/cm².

Módulo del 300 por ciento: 63 kg/cm².

Resistencia a la tracción: 346 kg/cm².

20 Alargamiento: 520 por ciento.

En resumen, la patente de invención que se soli-
cita recaerá sobre las siguientes:





REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una emulsión de poliuretano anfótero, que comprende:

12) hacer reaccionar, en la fase líquida y en un disolvente de cetona, a una temperatura de -20 a +70^o C, (A) un prepolímero de uretano terminado en isocianato preparado haciendo reaccionar un polialcohol orgánico con un peso molecular de 200 a 10000 con un exceso de poliisocianato orgánico, con (B) un exceso de poliamina polialquilénica que tiene, por lo menos, dos grupos amino primarios o secundarios y, también, un grupo funcional de la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$, en la que X es cloro o bromo, siendo el número total de moles de los grupos amino primarios o secundarios en la poliamina polialquilénica mayor que el número total de moles de grupos de isocianato en el prepolímero de uretano terminado en isocianato, efectuándose la reacción hasta que la presencia de grupos $-\text{NCO}$ no puedan ser detectados y formar así el poliuretano-urea-poliamina.

22) hacer reaccionar, en la fase líquida el producto de reacción de la fase 1, bien con

(a) una sustancia seleccionada a partir del grupo consistente en sultonas, lactonas y carboxilato monohalogenado de sodio, a una temperatura de +40 a +70^o C durante 3 a 7 horas, siendo la cantidad de dicha sustancia de 0.5 a 2.0 moles por un mol de grupos amino del poliuretano-urea-poliamina y suficiente para hacer anfóteros los grupos amino del producto de reacción de la fase 1 de manera que se forme una emulsión estable cuando se añade agua y se mezcla en el producto de la fase 2(a), o con

(b) una sustancia seleccionada a partir del grupo

30



1 consistente en acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo y acrilonitrilo, a una temperatura de 50 a 80°C, durante 3 a 7 horas y luego, hidrolizando los productos de reacción, siendo la cantidad de dicha sustancia de 0.5 a 2.0 moles por el mol de grupos amino del poliuretano-urea-poliamina y suficiente para hacer anfótero el grupo amino del producto de reacción de la fase 1 de manera que se forme una emulsión estable cuando se añade agua y se mezcla en el producto de la fase 2 (b),

5
10 3º) tratar el producto de la fase 2 para eliminar de él el disolvente orgánico y añadir agua, obteniendo así una emulsión de poliuretano anfótero acuosa como producto final.

15 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el (B) reactivo comprende hasta un 50 por ciento, por equivalente molecular de diaminas de aductos de óxido alquilénico, aductos acrilonitrílicos o aductos de acrilato de diaminas.

20 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la proporción de (b) el número total de moles de los grupos amino que contienen átomos de hidrógenos activos en la poliamina polialquilénica, con respecto (a) al número total de moles de grupos de isocianato en el dicho prepolímero de uretano es de $\frac{1 < b < 5}{a}$.

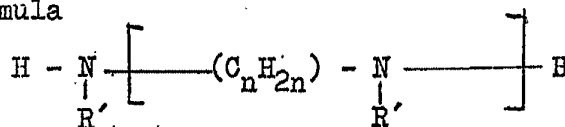
25 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la poliamina polialquilénica tiene la fórmula $R-A-CH_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-CH_2X$, en la que X es Cl o Br, A es un grupo amino secundario o terciario y R es un alquileo que tiene por lo menos, un grupo amino secundario o primario, siempre

30



1 que la suma de los grupos amino primarios y secundarios en
la poliamina polialquilénica sea, por lo menos, dos.

5 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
4, en el que la poliamina polialquilénica se prepara hacien-
do reaccionar, entre 10 y 80° C, de 0,5 a 5 horas, la epi-
clorhidrina o la epibromohidrina con una poliamina de la
siguiente fórmula



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

15 6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, en el que en la fase 2 (a) la dicha sustancia se seleccio-
na a partir del grupo que comprende 1,3-propanosultona, 1,4-
butanosultona, B-propiolactona-γ-butirolactona, ξ-ceprolac-
tona, ∫-valerolactona y X(CH₂)_n COONa, siendo X halógeno y
n un número entero de 1 o 2.

20 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, en el que en la fase 2(b) la dicha sustancia se seleccio-
na a partir del grupo compuesto por acrilato de metilo, acri-
lato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo
y acrilonitrilo.

25 8. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PRO-
CEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA EMULSION DE POLIURETANO ANFOTE-
RO.

30



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


5 Madrid, 18 septiembre 1.974
 BERNARDO UNGRIA
 p.p.

10

15

20

25

 30