

Int. Cl.ª: C08G, B01F

NUMERO 430.192

# 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, Japón.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA  
EMULSION ANIONICA".

Prioridad: Patente japonesa n.º 105302/73 del 18-9-73.

es





1 ción de la cadena del prepolímero de uretano con un exten-  
sor de cadena que tenga un átomo de hidrógeno activo para  
formar un poliuretano con grupos amino o hidroxilo prima-  
rios o secundarios, reacción del producto resultante con un  
5 anhidrido de ácido dicarboxílico cíclico y mezcla del pro-  
ducto de reacción con una solución acuosa de una sustancia  
básica.

Según otro procedimiento conocido se puede dis-  
persar una composición de un poliuretano en agua en presen-  
10 cia de un emulsificante.

En general, las resinas de poliuretano poseen  
excelentes propiedades físicas y químicas. En la práctica,  
sin embargo, el empleo de emulsiones de poliuretano supone  
un problema serio. Más específicamente, las propiedades fí-  
15 sicas y químicas de las películas de resinas de poliuretano  
obtenidas a partir de las emulsiones de poliuretano prepa-  
radas según procedimientos convencionales como los señala-  
dos antes son drásticamente inferiores a las propiedades  
físicas y químicas de las películas de resinas de poliure-  
20 tano del tipo de reticulado, debido a que es difícil  
la introducción de los reticulados en el poliuretano  
por métodos químicos o debido a la presencia de emulsifi-  
cante residual en la resina de poliuretano.

En general, cuando se utiliza un polímero que  
25 contiene poliuretano con reticulados cerrados, es muy  
difícil el tratamiento del polímero durante las etapas de  
la preparación, debido a que el polímero es infusible e in-  
soluble. Según esto, es sustancialmente imposible obtener  
una emulsión por dispersión de dicho polímero en agua, y  
30 aunque el polímero de poliuretano pueda dispersarse en agua,



1 en muchos casos la emulsión resultante es muy inestable.

Como medida eficaz para resolver este problema puede mencionarse un procedimiento que comprende la reacción de un prepolímero de uretano con un exceso de una polialquilenpoliamina, haciendo reaccionar la poliuretano-  
5 urea-poliamina resultante con una epihalohidrina, haciendo reaccionar el producto resultante con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico y mezclando el producto resultante de la reacción con una solución acuosa de una sustancia básica  
10 para formar una emulsión de poliuretano. Sin embargo, en este procedimiento, debido a que la reacción entre la poliuretano-urea-poliamina y la epihalohidrina se lleva a cabo en un sistema polímero, la reactividad de la poliuretano-urea-poliamina es baja y por ello en muchos casos no se forman reticulados con la suficiente densidad en la película termotratada obtenida a partir de la emulsión preparada según este procedimiento.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

En la presente invención se han descubierto  
20 emulsiones aniónicas de poliuretanos autoemulsificables con un grupo funcional que posee la propiedad de formación de reticulado .

Más específicamente, en esta invención se ha descubierto que una estructura de halohidrina es muy eficaz como grupo funcional reactivo para formar reticulados  
25 durante el termotratamiento de una resina de poliuretano y que una poliamina polialquilénica que tiene un grupo funcional de la fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$ , en el que X es Cl ó Br, es muy eficaz como compuesto para ser empleado en la  
30 prolongación de cadena de un prepolímero de uretano y para



1 la introducción por tanto de una cantidad opcional de una estructura de halohidrina en el polímero resultante.

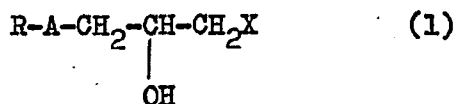
5 Según la presente invención, se dá un procedimiento para preparar emulsiones aniónicas de poliuretano que comprende la prolongación de la cadena de un prepolímero de uretano que tiene grupos isocianato terminales que se prepara a partir de un compuesto polihidroxílico y un exceso de un poliisocianato, con una poliamida polialquilénica que tiene un grupo funcional con la fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$  en la que X es Cl ó Br, con lo que se forma una poliuretano-urea-poliamida, haciendo reaccionar el producto así formado con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico y mezclando el producto resultante de la reacción con una solución acuosa de una sustancia básica para formar una emulsión aniónica de poliuretano autoemulsificable. El componente resina en la emulsión de poliuretano así formada o bien no tiene reticulados, o bien tiene solo un pequeño número de reticulados. Cuando se trata por calor una película de resina de poliuretano obtenida por secado de esta emulsión de poliuretano, se forman reticulados fuertes y se mejoran con ello en alto grado las propiedades físicas y químicas de la resina de poliuretano. Esta propiedad específica de la emulsión de poliuretano, según esta invención, es una de las ventajas prominentes de la presente invención.

25 La poliamida polialquilénica que tiene un grupo funcional de la 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 al hacerreaccionar una poliamida polialquilénica

30



1 nica con una epihalohidrina tal como epiclorhidrina y epibromhidrina. Tiene la siguiente fórmula (1)



5 en la que X es Cl ó Br, A es un grupo amino secundario o terciario y R es un grupo alquileo que tiene por lo menos un grupo amino primario o secundario, con la condición de que el compuesto de fórmula (1) incluya por lo menos  
10 dos grupos amino primarios o secundarios.

Según esto, una poliuretano-urea-poliamina obtenida por prolongación de la cadena de un prepolímero de uretano con un extensor de cadena que tenga la fórmula (1) contiene una estructura de halohidrina en la molécula. Debido  
15 a la presencia de esta estructura de halohidrina, se forman reticulados cuando se calienta una película de la emulsión resultante.

La poliuretano-urea-poliamina utilizada en esta invención se obtiene por reacción de un prepolímero de uretano que contiene grupos isocianato terminales que se deriva de un compuesto polihidroxílico y de un exceso de un isocianato polifuncional con un extensor de cadena de la fórmula (1) preferiblemente en un disolvente tipo cetónico tal como acetona o metiletilcetona.  
20

Como isocianato polifuncional puede emplearse, por ejemplo, diisocianatos aromáticos, alifáticos y alicíclicos tales como 1,5-naftilendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenildimetilmetanodiisocianato, di- y tetraalquildifenilmetanodiisocianatos, 4,4'-dibencildiisoc  
25 30



1 cianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato y  
tolilendiisocianato, isocianatos clorados, isocianatos bro-  
mados, isocianatos que contienen fósforo, 1,4-butilendiiso-  
cianato, 1,6-hexametilendiisocianato, lisina diisocianato,  
5 diciclohexilmetano diisocianato, ciclohexano 1,4-diisociana-  
to, xileno diisocianato, y similares. También es posible  
utilizar triisocianatos tales como 1-metilbenzol-2,4,6-tri-  
isocianato, bifenil-2,4,4'-triisocianato y trifenilmetano-  
triisocianato en combinación con los diisocianatos antes  
10 mencionados.

Los compuestos polihidroxílicos utilizados en  
la preparación de un prepolímero de uretano que se emplean  
en el procedimiento de esta invención son los que tienen un  
peso molecular de 200 a 10.000. Cualquiera de los compuestos  
15 polihidroxílicos conocidos que se acostumbra a utilizar pa-  
ra la preparación de poliuretanos, tales como poliéteres,  
poliesteres poliesteramidas, poliacetales, politioéteres,  
polibutadienglicoles y similares, se pueden utilizar en es-  
ta invención.

20 Como poliéteres pueden mencionarse, por ejem-  
plo, éteres cíclicos tales como los obtenidos por la polime-  
rización de apertura de anillo o copolimerización de óxido  
de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahi-  
drofurano y similares, y copolímeros de injerto de los mis-  
25 mos.

Además, se pueden emplear poliéteres homogéneos  
o poliéteres mixtos formados por condensación de, por ejem-  
plo, hexanodiol, metilhexanodiol, heptanodiol y octanodiol.  
También es posible utilizar glicoles propoxilados y etoxi-  
30 lados.



1                    Como ejemplos típicos de poliéster pueden men-  
                     cionarse poliésterglicoles obtenidos por condensación des-  
                     hidratante de ácidos dibásicos y glicoles de bajo peso mole-  
                     cular saturados o no saturados tales como etilenglicol, pro-  
5                    pilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilgli-  
                     col, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, 2-etil-1,3-hexa-  
                     nodiol, 1,4-butanodiol, bisfenol A, dietilenglicol, dipro-  
                     pilenglicol y similares, y poliésterglicoles obtenidos por  
                     polimerización de apertura de anillo de compuestos esterés cí-  
10                   clicos.

                     Como politioésteres se emplean preferiblemente  
                     productos de homopolicondensación de tioglicoles y produc-  
                     tos de copolicondensación de tioglicoles con otros glicó-  
                     les.

15                   Como poliacetales pueden mencionarse, por ejem-  
                     plo poliacetales insolubles en agua derivados de hexano-  
                     diol ó 4,4'-dioxietoxidifenilmetano y formaldehído.

                     Se pueden utilizar los glicoles que se acostum-  
                     bran a emplear junto con los compuestos polihidroxílicos  
20                   anteriores, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trie-  
                     tilenglicol, butanodiol, propanodiol, 1,6-hexanodiol, neo-  
                     pentilglicol y N-alquildietanolaminas que tienen un grupo  
                     alquilo de 1 a 22 átomos de carbono en combinación con los  
                     polioles, si es necesario.

25                   Como polialquilenpoliamina utilizada en el pro-  
                     cedimiento de esta invención pueden utilizarse diversas po-  
                     lialquilenpoliaminas tales como polietilenpoliamina, poli-  
                     propilenpoliamina, polibutilenpoliamina y similares.

30                   Más particularmente, las polialquilenpoliami-  
                     nas utilizadas en esta invención son poliaminas que contie

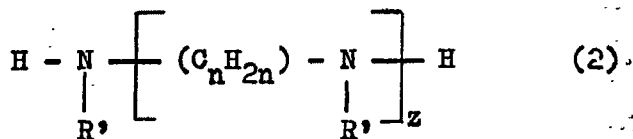


1

nen en la molécula de 2 a 4 unidades de conexión, aproxima-  
damente, con la fórmula  $-C_nH_{2n}-$  donde n es un número entero  
mayor que uno. Las unidades de conexión unen los átomos de  
nitrógeno. Los átomos de nitrógeno pueden estar enlazados  
a átomos de carbono adyacentes en la unidad  $-C_nH_{2n}-$ , pero  
no pueden estar unidos al mismo átomo de carbono.

5

Las poliaminas tienen la fórmula:



10

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 con 1 a 4 carbonos o hidroxialqui-  
lo con 1 a 4 átomos de carbono.

15

Más específicamente, pueden emplearse no sólo  
poliaminas tal como dietilentriamina, trietilentetramina,  
tetraetilenpentamina y dipropilentriamina, sino también mez-  
clas y diversos productos brutos que contengan estas polia-  
minas.

20

También es posible emplear poliaminas hidroxii-  
alquilsustituídas en combinación con las anteriores poliami-  
nas.

25

En algunos casos, con objeto de cambiar la den-  
sidad de grupos hidrófilos en la emulsión de poliuretano ob-  
tenida según esta invención o para mejorar las propiedades  
de la película obtenida a partir de la emulsión, es desea-  
ble cambiar o incrementar la distancia entre los grupos ami-  
no activos que contienen hidrógeno en las moléculas de po-  
liuretano-urea-poliamina. Esto puede conseguirse por reem-

30

21 NOV



1 plazamiento de una parte de la polialquilenpoliamina con  
etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, piper-  
zina, fenilendiamina, un productos de sustitución de tal  
5 diamina con un grupo alquilo saturado de 1 a 22 átomos de  
carbono, o un aducto de óxido de alquileo, aducto de acri-  
lonitrilo o aducto de acrilato de tal diamina. En general,  
el objeto precedente puede alcanzarse por reemplazamiento  
de hasta casi un 50 por ciento en moles de la polialquilen  
poliamina por la diamina.

10 Como epihalohidrina que ha de utilizarse para  
preparar el extensor de cadena de la fórmula (1) por reac-  
ción con la anterior polialquilenpoliamina, se utilizan  
eficazmente epiclorhidrina y epibromhidrina, pero se pre-  
fiere la epiclorhidrina. Se selecciona la polialquilenpo-  
15 liamina de forma que el extensor de cadena de la fórmula  
(1) contenga al menos 2 grupos amino y que por lo menos dos  
de los grupos amino contenidos sean grupos amino primarios  
o secundarios. Cuando se hace reaccionar la polialquilen-  
poliamina con la epihalohidrina para formar un extensor de  
20 cadena de fórmula (1), se prefiere que reaccionen ambos en  
presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como bence-  
no.

25 En la reacción entre la polialquilenpoliamina  
y epihalohidrina, la relación de los dos reactivos difiere  
según el número de grupos amino contenidos en una molécula  
de polialquilenpoliamina, pero esta relación deberá selec-  
cionarse de manera que se den por lo menos dos grupos ami-  
no primarios o secundarios en una molécula del producto de  
la fórmula (1).

30 Esta reacción se lleva a cabo generalmente a



1 una temperatura de 10 a 80°C. Cuando la reacción transcurre  
a temperatura demasiado elevada el producto se vuelve resi-  
noso.

5 El tiempo de reacción varía según la temperatu-  
ra de reacción y la clase de polialquilenpoliamina emplea-  
da, pero se prefiere que la reacción transcurra durante 0,5  
a 5 horas.

10 La preparación del prepolímero de uretano ter-  
minado en isocianato utilizado en esta invención se lleva  
a cabo en presencia de un disolvente inerte tal como bea-  
ceno o sin disolvente.

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

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

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 reactivos (grupos  
-OH) esté dentro del intervalo 1,1 : 1,0 a 5,0 : 1,0.

25 Se prefiere que la reacción entre el prepolíme-  
ro de uretano terminado en isocianato y el extensor de ca-  
dena de fórmula (1) transcurra a la presión atmosférica y  
a una temperatura que varía entre -20 y +70°C en un disol-  
vente tipo cetónico.

30 Como disolvente tipo cetónico puede emplearse,



1 por ejemplo, acetona, metiletilcetona, dietilcetona, dipropilcetona, metilisobutilcetona y metilisopropilcetona. Se prefiere especialmente el empleo de acetona y metiletilcetona.

5 También es posible emplear un disolvente mixto de un disolvente tipo cetona con benceno, tetrahidrofurano, dioxano, un ester de ácido acético, dimetilformamida o un disolvente clorado.

10 El tiempo de reacción varía según la temperatura de reacción y la reactividad del compuesto poliisocianato utilizado. Se adopta un periodo de reacción mayor o menor según las condiciones de reacción. La reacción se hace continua hasta que la absorción a  $2250\text{ cm}^{-1}$  propia del grupo  $\text{-NCO}$  desaparece en el espectro de absorción infrarrojo medido sobre muestras de la mezcla de reacción tomadas durante la misma. En general, la reacción tiene lugar durante 0,5 a 2 horas.

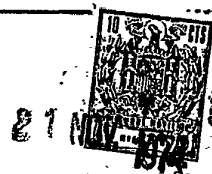
20 En la reacción de los grupos isocianato de ambos extremos de la molécula de prepolímero de uretano con el extensor de cadena de la fórmula (1), es crítico que el número total de moles de los grupos amino primarios y secundarios sea mayor que el número total de moles de los grupos isocianato. Cuando el número total de moles de los grupos amino se acerca mucho al número total de moles de los grupos isocianato, el peso molecular de la poliuretano-urea-poli-  
25 liamina resultante crece, y se forma un producto gelificado o un producto con gran tendencia a gelificarse. Si la relación del número de moles de los grupos amino a los grupos isocianato es demasiado elevada, el peso molecular de la  
30 poliuretano-urea-poliamina, resultante, decrece y si se uti



1 liza tal poliuretano-urea-poliamina de bajo peso molecular  
como un intermediario para preparar la emulsión de poliureta  
no, es imposible obtener un producto resinoso de excelentes  
propiedades físicas a partir de tal emulsión. Se prefiere  
5 que la relación del número (B) de moles de grupos amino que  
contienen hidrógeno activo en el extensor de cadena de la  
fórmula (1) al número (A) de grupos isocianato en el prepo  
límero deuretano terminado en isocianato permanezca dentro  
del intervalo  $1 < B/A \leq 5$ , especialmente  $1 < B/A \leq 3$ . Se pre-  
fiere que la poliuretano-urea-poliamina tenga un peso mole-  
10 cular de 5000 a 100000.

En el extensor de cadena de la fórmula (1) exis-  
ten grupos hidroxilo capaces de reaccionar con grupos iso-  
cianato, pero no tiene lugar sustancialmente la reacción en  
15 tre grupos hidroxilo e isocianato, porque la velocidad de  
reacción entre grupos amino primarios o secundarios y los  
grupos isocianato es mucho más elevada que la velocidad de  
la reacción entre los grupos hidroxilo y los grupos isocia-  
nato y porque el número de grupos amino primarios y secun-  
20 darios es mayor que el número de grupos isocianato. Según  
esto, los grupos hidroxilo en el extensor de cadena quedan  
sustancialmente sin reaccionar y se unen a la poliuretano-  
urea-poliamina resultante en estado libre (-OH).

25 La poliuretano-urea-poliamina así formada se  
hace reaccionar entonces con un anhídrido de ácido dicar-  
boxílico cíclico, y el producto de reacción resultante se  
mezcla con una solución acuosa de una sustancia básica. Se  
obtiene una emulsión aniónica de poliuretano auto-emulsifi-  
30 cable. El disolvente empleado para la reacción se puede  
eliminar por destilación bajo calefacción y la estabilidad



1 de la emulsión no se degrada en absoluto con la destilación del disolvente.

5 Como anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico utilizado en esta invención, puede mencionarse, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido dihidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido trimelítico y anhídrido itacónico. En general, se hace reaccionar el anhídrido dicarboxílico cíclico con una cantidad equimolecular  
10 de grupos amino de la poliuretano-urea-poliamina, a una temperatura de 5 a 70°C, durante 0,5 a 2 horas.

15 Como solución acuosa de sustancia básica pueden emplearse, por ejemplo, soluciones de hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos y bicarbonatos tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, carbonato sódico, bicarbonato sódico y carbonato potásico, amoníaco acuoso y soluciones acuosas de aminas inferiores solubles en agua representadas por las fórmulas  $RNH_2$ ,  $R_2NH$  ó  $R_3N$  en las que R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxietilo ó hidroxipropilo.  
20

25 La emulsión de poliuretano preparada según el procedimiento de esta invención es una emulsión conocida como autoemulsificable sin sustancia emulsificadora. Pero, con objeto de mejorar la estabilidad de la emulsión, se puede añadir un emulsificante conocido en cantidad tal que no modifique fuertemente las propiedades de la resina de poliuretano.

30 Según el anterior procedimiento de acuerdo con la invención puede obtenerse una emulsión de baja viscosidad que tenga ordinariamente un contenido en resina de 5 a



1 50 por ciento en peso. La ventaja más destacada de esta in-  
vención es que la resina de poliuretano contenida en la  
emulsión así formada tiene un grupo reactivo  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$   
5  $\text{CH}_2\text{X}$ , donde X es Cl ó Br que puede formar reticulaciones ba-  
jo calefacción.

Cuando la emulsión de poliuretano preparada se-  
gún esta invención se impregna en materiales fibrosos, te-  
las no tejidas, papel, cuero, caucho, madera, metales, vi-  
10 drio o plásticos, o se recubre o pulveriza sobre superfi-  
cies de estos sustratos y después se seca la emulsión, se  
pueden obtener películas que tienen tacto mejorado y recu-  
brimientos de superficie de propiedades mejoradas. Además,  
la emulsión preparada de acuerdo con el procedimiento de es-  
ta invención, puede utilizarse en el sector de la construc-  
15 ción e ingeniería civil y también como un adhesivo o simi-  
lar.

Esta invención se describe a continuación ha-  
ciendo referencia a los ejemplos ilustrativos que siguen y  
que no limitan el campo de la invención.

20 En los Ejemplos, todas las referencias a "par-  
tes" y "tantos por ciento" se hacen sobre pesos a menos que  
se indique de otro modo.

Ejemplo 1

25 Se hacen reaccionar 310,8 partes de polioxipro-  
pilenglicol deshidratado, 4,03 partes de trimetilolpropano  
y 146,2 partes de una mezcla isómera de 2,4-tolilendiiso-  
cianato y 2,6-tolilendiisocianato en una relación molar del  
2,4-/2,6- de 80/20 a 80°C durante 3 horas para formar un  
30 prepolímero de uretano que tiene un contenido de grupos iso-  
cianato terminales de 8,56 por ciento.



1                    Aparte se disuelven 61,8 partes de dietilen--  
triamina (0,6 moles) en 61,8 partes de metiletilcetona, y  
se lleva la solución a un matraz de fondo redondo equipado  
con termómetro y agitador. Se añade gota a gota una solu-  
5                    ción formada por disolución de 18,5 partes de epíclorhidri-  
na (0,2 moles) en 18,5 partes de metiletilcetona a la solu-  
ción precedente a lo largo de un periodo de 15 minutos en-  
tre 30 y 45°C y se deja reaccionar la mezcla a 45°C durante  
1,5 horas para obtener una solución de un extensor de cade-  
10                    na que no contiene grupo epóxido sino cloro con enlace co-  
valente.

                  Se diluyen 61,4 partes de la solución del exten-  
sor de cadena así formado con 478 partes de metiletilceto-  
na, y se añaden 191,2 partes del anterior prepolímero de  
15                    uretano con 47,8 partes de metiletilcetona, gota a gota, a  
la solución diluida de extensor de cadena a lo largo de un  
periodo de 30 minutos entre 5 y 7°C. Entonces se deja reac-  
cionar la mezcla a 50°C durante 30 minutos.

                  Se recoge una pequeña muestra de la solución de  
20                    polímero resultante, y se somete a un análisis de espectro  
de absorción en el infrarrojo. Se confirma que no hay absor-  
ción del grupo  $-NCO$  a  $2250\text{ cm}^{-1}$ .

                  Después se hacen reaccionar 270 partes de la  
solución de polímero con 10,4 partes de anhídrido maleico  
25                    a 50°C durante 30 minutos, y después se añade una solución  
acuosa formada por disolución de 4,24 partes de hidróxido  
de sodio en 350 partes de agua a la mezcla producto de reac-  
ción. Se elimina la metiletilcetona por destilación a pre-  
sión reducida para obtener una emulsión homogénea, esta-  
30                    ble, de baja viscosidad que tiene un contenido en resina



1 del 10 por ciento.

El pH de la emulsión es de 7,5 y su viscosidad de 7,2 centistokes cuando se mide a 25°C con un viscosímetro Ubbelohde.

5 Cuando se diluye la emulsión con agua a diversas concentraciones, la emulsión diluida permanece homogénea y estable.

Se moldea esta emulsión en un plato llano que tiene una superficie recubierta con Teflon y después se seca al aire para obtener una película flexible transparente. Cuando se trata térmicamente esta película a 120°C durante 20 minutos, se obtiene una película con las siguientes propiedades:

15	Módulo 100 por ciento	:	56 kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo 300 por ciento	:	89 kg/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la tracción	:	227 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento	:	410 por ciento

Ejemplo 1 comparativo

20 Se diluyen 23,6 partes de dietilentriamina con 480 partes de metiletilcetona, y se mezclan bien en un matraz de fondo redondo equipado con un termómetro y un agitador. Después se diluyen 191,2 partes de prepolímero de uretano obtenido en el Ejemplo 1 con 47,8 partes de metiletilcetona y el prepolímero diluido se añade gota a gota a la disolución de triamina anterior entre 5 y 7°C a lo largo de un periodo de 30 minutos. Se deja entonces reaccionar la mezcla a 50°C durante 30 minutos.

25 Se añade una solución formada por disolución de 7,7 partes de epíclorhidrina en 30 partes de metiletilcetona a 270 partes de la solución de polímero así formada y la

30



1 reacción se deja transcurrir a 50°C durante 1 hora. Después  
se hace reaccionar el producto resultante con 10,4 partes  
de anhídrido maleico a 50°C durante 30 minutos, y después  
5 se añade una solución acuosa formada por disolución de 4,24  
partes de hidróxido sódico en 350 partes de agua a la mez-  
cla producto de reacción y se destila la metiletilcetona a  
presión reducida para obtener una emulsión homogénea esta-  
ble con un contenido de resina del 10 por ciento.

10 Las propiedades físicas de una película obteni-  
da a partir de esta emulsión tratada térmicamente de la  
misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1 son como si-  
gue:

15	Módulo 100 por ciento	:	55 kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo 300 por ciento	:	83 kg/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la tracción	:	142 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento	:	370 por ciento

20 Cuando se compara el Ejemplo 1 (procedimiento  
de esta invención) con el Ejemplo 1 comparativo, se podrá  
apreciar claramente que la película formada a partir de la  
emulsión de poliuretano preparada según el procedimiento  
de esta invención posee sorprendentemente propiedades mecá-  
nicas mejoradas.

Ejemplo 2

25 Se hacen reaccionar una mezcla de 205,9 partes  
de politetrametilenglicoleter deshidratado (índice de OH =  
54,5), 109,8 partes de benceno y 50,4 partes de 1,6-hexame-  
tilendiisocianato a 80°C durante 4,5 horas para obtener una  
solución de un prepolímero de uretano que tiene un conteni-  
do en grupos isocianato terminales de 4,51 por ciento.

30 Aparte se vierte sobre un matraz de fondo re-



1        donde una solución formada por la disolución de 103 partes  
de dietilentriamina en 103 partes de metiletilcetona y se  
añade gota a gota una solución formada por disolución de  
5        92,5 partes de epíclorhidrina en 92,5 partes de metiletil-  
cetona a la solución anterior, de la misma forma que en el  
Ejemplo 1, y se hace reaccionar la mezcla de la misma for-  
ma que en el Ejemplo 1 para obtener una solución de un ex-  
tensor de cadena.

10       Se disuelven entonces 29,7 partes de la solu-  
ción del extensor de cadena así formado en 400 partes de me-  
tiletiletetona y se mezcla bien la solución en un matraz se-  
parable de fondo redondo equipado con agitador y termóme-  
tro. Después, se añaden gota a gota, 120 partes de la so-  
lución anterior de prepolímero de uretano diluidas con 180  
15       partes de metiletiletetona a la solución durante un periodo  
de 20 minutos a 30°C y se deja reaccionar la mezcla a 50°C  
durante 30 minutos. Después se añade una solución de 9,6  
partes de anhídrido maleico en 100 partes de metiletileteto-  
na a 700 partes de la solución de polímero así formada y se  
20       deja reaccionar la mezcla a 50°C durante 30 minutos. Des-  
pués, se añade una solución acuosa de 3,9 partes de hidró-  
xido sódico en 400 partes de agua a la mezcla producto de  
reacción resultante y se destila la metiletiletetona a pre-  
sión reducida para obtener una emulsión estable homogénea  
25       que tiene un contenido en resina de un 20 por ciento.

30       Una película preparada a partir de esta emul-  
sión y tratada con calor de la misma forma que se ha descri-  
to en el Ejemplo 1 tiene las siguientes propiedades mecáni-  
cas:



1	Módulo 100 por ciento	:	17 kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo 300 por ciento	:	38 kg/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la tracción	:	293 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento	:	820 por ciento

5 Ejemplo 2 comparativo

Se disuelven 7,8 partes de dietilentriamina en 420 partes de metiletilcetona y se mezcla bien la solución en un matraz separable de fondo redondo equipado con agitador y termómetro. Se diluyen 120 partes de la solución de prepolímero de uretano obtenida en el Ejemplo 2 con 180 partes de metiletilcetona y se añade gota a gota la solución de prepolímero de uretano diluida a la solución anterior en un periodo de 20 minutos a 30°C. Se hace reaccionar la mezcla a 50°C durante 30 minutos.

15 Se añaden 9,0 partes de epiclorhidrina a 700 partes de la solución de polímero así formada, y se lleva a cabo la reacción a 50°C durante 1 hora. Después se añade una solución de 9,6 partes de anhídrido maleico en 100 partes de metiletilcetona a la mezcla producto de reacción resultante, y posteriormente se lleva a cabo la reacción a 50°C durante 30 minutos. Después se añade una solución de 3,9 partes de hidróxido sódico en 400 partes de agua a la mezcla de reacción y se elimina la metiletilcetona por destilación a presión reducida para obtener una emulsión homogénea estable que tenga un contenido en resina de un 20 por ciento.

Una película preparada a partir de esta emulsión, calentada de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, tiene las siguientes propiedades mecánicas:



1	Módulo 100 por ciento	:	16 kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo 300 por ciento	:	24 kg/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la tracción	:	186 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento	:	880 por ciento

5 Al contrastar el Ejemplo 2 (procedimiento de esta invención) con el Ejemplo 2 comparativo, se podrá observar fácilmente que la película obtenida a partir de la emulsión preparada según el procedimiento de esta invención tiene propiedades mecánicas mejoradas sorprendentemente.

10 Ejemplo 3

15 Se hace reaccionar una mezcla de 405 partes de politetrametilenglicol deshidratado (índice de OH = 55,4), 445 partes de metiletilcetona y 40 partes de una mezcla de toliilendiisocianatos isómeros de una relación molecular de 2,4-/2,6- de 80/20 a 80°C durante 28 horas para obtener un prepolímero de uretano que tiene un contenido de grupos isocianatos terminales de 0,28 por ciento.

20 Aparte, se diluyen 5,5 partes de la solución de extensor de cadena preparada en el Ejemplo 2 con 708 partes de metiletilcetona, y se lleva la disolución a un matraz de fondo redondo. Se añaden entonces, gota a gota, 354 partes de la solución anterior de prepolímero de uretano a la dilución durante un periodo de 15 minutos a 24°C y se hace reaccionar la mezcla a 50°C durante 30 minutos.

25 Se añade una solución de 0,6 partes de anhídrido succínico en 30 de metiletilcetona a 350 partes de la solución de polímero así obtenido, y se deja transcurrir la reacción a 50°C durante 30 minutos. Después se añaden 400 partes de una solución acuosa diluida de hidróxido sódico  
30 a 225 partes de la mezcla de reacción resultante para ajus-



1 tar el pH a 7,5 y se destila la metiletilcetona para obtener una emulsión homogénea blanco lechosa.

Una película preparada a partir de esta emulsión, tratada termicamente de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1, tiene las siguientes propiedades:

- Módulo 100 por ciento : 13 kg/cm<sup>2</sup>
- Módulo 300 por ciento : 17 kg/cm<sup>2</sup>
- Resistencia a la tracción : 286 kg/cm<sup>2</sup>
- Alargamiento : 920 por ciento

10 Ejemplo 4

Se hace reaccionar una mezcla de 1020 partes de politetrametilenglicoleter deshidratado (índice de OH =110), 651 partes de benceno y 500 partes de difenilmetano-4,4'-diisocianato a 70°C durante 3 horas para obtener una solución de un prepolímero de uretano con un contenido en grupos isocianato terminales de 3,85 por ciento.

15 Aparte, se vierte en un matraz de fondo redondo la solución obtenida por dilución de 36,2 partes de la solución del extensor de cadena preparada en el Ejemplo 1 con 20 500 partes de acetona. Se añade entonces 250 partes de la anterior solución de prepolímero de uretano, gota a gota, a esta dilución a 25°C durante un periodo de 40 minutos, y se hace reaccionar la mezcla a 50°C durante 1 hora. Después se añade una solución de 17,2 partes de anhídrido maleico en 25 150 partes de acetona a la mezcla producto de reacción y se deja reaccionar la misma a 50°C durante 30 minutos.

Se incorporan a la solución de polímero así obtenida 22 partes de amoniaco acuoso al 28 por ciento y 500 partes de agua y se mezcla bien todo. Después se eliminan el benceno y la acetona por destilación a presión reducida

30



1 y se añade agua a la mezcla residual para ajustar la concen-  
tración. Así se obtiene una emulsión homogénea que tiene un  
contenido en resinas de un 30 por ciento.

5 Una película obtenida a partir de esta emulsión,  
tratada por calor de la misma forma que en el Ejemplo 1 tie-  
ne las siguientes propiedades mecánicas:

Módulo 100 por ciento : 38 kg/cm<sup>2</sup>

Módulo 300 por ciento : 107 kg/cm<sup>2</sup>

Resistencia a la tracción : 344 kg/cm<sup>2</sup>

10 Alargamiento : 480 por ciento

Ejemplo 5

15 Se hace reaccionar una mezcla de 984 partes de  
un poliéster-glicol terminado en hidroxilo (índice de OH =  
114) preparado a partir de 1,4-butanodiol y ácido adípico  
por condensación deshidratante, 583 partes de benceno y 376  
partes de xilenodisocianato a 80°C durante 4 horas para ob-  
tener una solución de un prepolímero de uretano que tiene  
un contenido en grupos isocianatos terminales de 4,32 por  
ciento.

20 Se mezcla bien en un matraz de fondo redondo  
una dilución de 59,1 partes de la solución de extensor de  
la cadena preparado en el Ejemplo 2 con 500 partes de metil-  
etilcetona, y se añade, gota a gota 250 partes de la solu-  
ción anterior de prepolímero de uretano a la dilución, a  
25 28°C, a lo largo de un periodo de 25 minutos, y se deja reac-  
cionar la mezcla a 50°C durante 40 minutos.

30 Después se añaden 29,4 partes de anhídrido ftá-  
lico a la mezcla de reacción y se hace transcurrir la reac-  
ción a 50°C durante 30 minutos. Se añade una solución de 8  
partes de hidróxido sódico a 940 partes de agua a la mezcla



1 de reacción y se mezcla bien todo, destilándose los disol-  
ventes orgánicos utilizados a presión reducida para obtener  
una emulsión que tiene un contenido en resina de un 20 por  
ciento.

5 Una película preparada a partir de esta emul-  
sión, tratada por calor de la misma manera que en el Ejem-  
plo 1, tiene las siguientes propiedades mecánicas:

10	Módulo 100 por ciento	:	31 kg/cm <sup>2</sup>
	Módulo 300 por ciento	:	87 kg/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la tracción	:	292 kg/cm <sup>2</sup>
	Alargamiento	:	540 por ciento

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

15

20

25

30

27 NOV 1974

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una emulsión aniónica de poliuretano que comprende

5 a) hacer reaccionar, en fase líquida y en un disolvente cetónico, a temperatura entre -20 y +70°C, (A) prepolímero de uretano terminado en isocianato preparado por reacción de un poliol orgánico con peso molecular en el intervalo de 200 a 10000, con un exceso de poliisocianato orgánico, con (B) un exceso de polialquilenpoliamina que 10 tiene por lo menos dos grupos amino primarios o secundarios y que tiene también un grupo funcional de fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$ , donde X es cloro o bromo, siendo mayor el número total de moles de los grupos amino primarios y secundarios en la polialquilenpoliamina que el número total 15 de moles de los grupos isocianato en el prepolímero de uretano terminado en isocianato, llevándose a cabo la reacción hasta que no pueden ser detectados grupos  $-\text{NCO}$ , con lo que se forma poliuretano-urea-poliamina,

20 b) hacer reaccionar, en fase líquida, a temperatura entre 5 y 70°C, durante 0,5 a 2 horas, del producto de reacción de la etapa a) con anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico en una cantidad sustancialmente equimolecular a los aminogrupos de la poliuretano-urea-poliamina,

25 c) añadir al producto de reacción de la etapa b) de una solución acuosa de una sustancia básica para ajustar el pH del producto de la etapa b) en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 8, y

d) tratar el producto de la etapa c) para eliminar el disolvente orgánico de él y obtener con ello una emulsión acuosa aniónica de poliuretano como producto final.

30





27 NOV 1974

1

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

5

6. Un procedimiento, según la reivindicación

1, en que dicho anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico está seleccionado del grupo que consiste en anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido dihidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido trimelítico y anhídrido itacónico.

10

7. Un procedimiento, según la reivindicación

1, en que dicha sustancia básica se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos y bicarbonatos y aminas, solubles en agua, de fórmulas  $RNH_2$ ,  $R_2NH$  y  $R_3N$  donde R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxietilo o hidroxipropilo.

15

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 ANIONICA".

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de veintisiete páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 de septiembre de 1974

BERNARDO UNGRIA

p.p.

25

30

