

3.<sup>a</sup> COPIA  
PATENTE DE INVENCION

R. 2145.

Int. CO8G; DO6M

Memoria Descriptiva 430941

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE LATICES ACUOSOS  
DE POLIURETANOS ANIONICOS.

*Solicitante:* RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente  
en 25 Quai Paul Doumer, 92403 COURBEVOIE,  
(Hauts de Seine); Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de látices aniónicos de poliuretanos sin incorporación de tensioactivo emulsificante, así como a los látices obtenidos y sus aplicaciones.

5. El desarrollo de los elastómeros de poliuretanos

en el campo de los filmógenos ha estado limitado ya que era necesario aplicarles en solución en un disolvente a la vez costoso y tóxico: la dimetilformamida. Esta es la razón por la que se ha tratado de preparar elastómeros de poliuretanos en forma de látex.

5.

De un modo general, estos látices difieren de los látices de tipo vinílico y acrílico por el hecho de que la parte emulsiva que determina su estabilidad debe formar parte integrante de la molécula y no debe por tanto estar constituida por un emulsivo extraño al polímero.

10.

El método usual de preparación de dichos látices consiste en realizar, en ausencia de agua, un prepolímero de poliuretanos normalmente insoluble en agua, que comprende o no grupos isocinato terminales, de masa molecular relativamente pequeña para que permanezca suficientemente fluido para ser puesto en emulsión. Para que dicho producto pueda presentar propiedades filmógenas interesantes, es necesario aumentar su masa molecular.

15.

En el caso de látices catiónicos, la incorporación del grupo aniónico a la cadena macromolecular no plantea problema difícil. Se incorpora a la fabricación del prepolímero una cierta cantidad de aminodialcohol soluble en el poliéster o poliéster, que constituye base del poliuretano; este aminoalcohol puede por lo tanto reaccionar fácilmente con el diisocianato.

20.

25.

El problema se complica cuando se desea preparar un látex aniónico. Para incorporar el grupo iónico en el momento de la fabricación del prepolímero, sería preciso poder disponer de un compuesto difuncional de función sulfonato de sodio soluble en el constituyente de base, poliéster o poli-

30.

éter, lo que es prácticamente imposible.

5. Diversos procedimientos han sido propuestos. Tal es así que la patente francesa nº 1.499.121 del 8 de Diciembre de 1.965 preconiza realizar una emulsión de prepolímero sin agente tensoactivo iónico extraño, siendo esta introducido durante la mezcla con agua y fijándose sobre el prepolímero en el momento de la reacción de alargamiento de cadena.

10. La patente francesa nº 1.580.014 del 18 de Septiembre de 1.968 utiliza como constituyentes aniónicos la lisina en forma de sales alcalinas, que cumple también una misión de alargamiento de cadenas por reacción con un prepolímero y que conduce así a los poliuretanos de peso molecular elevado, siendo utilizadas estas sales de lisina en una proporción tal que después de la reacción con el polímero, el poliuretano final contenga en su extracto seco entre 0,05 y 1% en peso de grupos COO<sup>-</sup>.

15. Por último, la solicitud de patente francesa nº 2.014.990 del 24 de Abril de 1.970, practica la sulfonación previa por el ácido sulfúrico o un ácido sulfónico, ya sea diisocianato o bien prepolímero, siendo a continuación el prepolímero sulfonado puesto en reacción con una base y después mezclado a un medio acuoso en el que experimento un alargamiento de cadena para formar un poliuretano en forma de látex. Además en virtud de que la buena reproductibilidad de la sulfonación es difícil de realizar, este procedimiento  
20. no parece conducir a látices homogéneos de partículas suficientemente pequeñas para asegurarles una longevidad y un carácter filmógeno conveniente.

25. Así pues, todos estos procedimientos, si son interesantes, no presentan menos dificultades de puesta en prác-  
30.

5. tica a nivel del campo de la sulfonación del prepolímero o a nivel de los riesgos de incorporación del grupo emulsificante en medio acuoso donde la reacción de aumento de masa molecular corre el riesgo de coger la delantera en la incorporación de este citado grupo sobre el prepolímero.

10. La finalidad por lo tanto de la invención es doble: simplificar el procedimiento de incorporación del grupo iónico sobre la cadena del prepolímero y evitar los inconvenientes citados anteriormente, todo ello mediante la incorporación del fragmento aniónico anteriormente a la puesta en emulsión y en condiciones de puesta en práctica fáciles, llegándose así a la puesta a punto del procedimiento de la invención.

15. El objeto de la presente invención se refiere en efecto a un procedimiento de obtención de látices aniónicos de poliuretano sin incorporación de agente tensoactivo externo emulsificante que consiste en hacer previamente automulsi-  
ficante en agua el constituyente de base poliéster o poliéter, por la presencia de un grupo aniónico sobre la estructura sig-  
ma de este constituyente, en hacer reaccionar este último  
20. con un diisocianato para obtener un prepolímero de masa molecular comprendida entre 2000 y 10000 que permite una repartición homogénea de esta masa, en grupos NCO terminales, y después en poner en emulsión en agua este citado prepolímero provocando así la formación de un látex de polímero de poli-  
25. uretano de peso molecular elevado.

30. En el plano teórico, el procedimiento de la invención parece deducirse por el hecho de que la introducción del átomo de azufre se obtiene por reacciones aniónicas desprovistas de fenómenos parásitos. Ello se traduce en el plano práctico por la obtención de látices muy bien dispersados y esta-

bles cuya preparación no necesita de energía mecánica importante, siendo suficiente una simple remoción del prepolímero y del agua.

5. El poliéster o poliéter utilizado como constituyente de base debe ser tal que sea fácilmente compatible con los cuerpos que le serán añadidos en la etapa ulterior. Su masa molecular situada entre 1000 y 4000 le permite constituir en peso una proporción mayor del prepolímero y del poliuretano final.

10. La obtención de este constituyente de base puede resultar de toda reacción conocida de policondensación o de poliadición sobre una molécula ligera difuncional provista de un grupo aniónico.

15. Se puede por ejemplo preparar un poliéster a partir de un diácido o su diéster, de un glicol y de un diácido sulfonado, su diéster sulfonado o su sal alcalina.

20. Como diácidos, se puede utilizar diácidos insaturados y saturados como el ácido maléico, fumárico, ftálico, isoftálico, tereftálico, succínico, sebácico, subérico, etc., y los diésteres metílico, etílico, propílico, butílico de estos ácidos. Como glicoles se puede utilizar el etileno glicol, el dietileno glicol, el propileno glicol, el dipropileno glicol, el butano diol, el hexano diol, el neopentilglicol, el ciclohexano diol, el dicitclohexanodiol, propano, etc.

25. Como moléculas ligeras difuncionales de grupo aniónico, se puede utilizar diácidos sulfonados como el ácido isosulfoftálico, el ácido sulfosuccínico y los diésteres metílico, etílico, propílico, butílico de estos ácidos o sus sales alcalinas.

30. También se puede preparar un poliéter condensando

5. un óxido de alcoholeno sobre una de las moléculas ligeras difuncionales de grupo aniónico definido anteriormente. Se puede también, para obtener el poliéter aniónico, transesterificar un diéster sulfonado definido anteriormente por un poliéter de grupos hidroxilos terminales, de masa molecular del orden de 1000 a 2000, siendo elegido el radical alcohol de tal modo que la molécula a transesterificar sea soluble en el poliéter, conviniendo el radical butilo con tal fin.

10. También es posible utilizar una combinación de estos dos tipos de constituyentes de base: poliéster y poliéter.

15. La proporción de molécula ligera difuncional de grupo aniónico, utilizada en la reacción de policondensación o poliadición es gobernada por el grado de anionicidad deseado en la molécula final. De un modo general, el constituyente de base poliéster o poliéter debe contener en peso de 0,5 a 3% de azufre, lo que necesita la presencia de dos diácidos, el diácido sulfonado y otro diácido no azufrado; si este último no estuviera presente, el porcentaje de azufre en el poliéster o poliéter sería demasiado elevado.

20. El constituyente de base de grupo aniónico así realizado es a continuación, en una segunda etapa, utilizado para la preparación en medio anhidro de un prepolímero de poliuretano, que presenta las características siguientes:

25. Su masa molecular debe ser tal para que en un campo de temperatura de 0 a 100°C, permanezca suficientemente líquido para ser agitado y a continuación puesto en emulsión en agua, sin la ayuda de un disolvente o en el límite con cantidades mínimas de este.

30. Su proporción en grupo uretano debe ser tal para

que el polímero obtenido después de la puesta en emulsión tenga las características requeridas. En general, se introduce entre 1 a 5% de nitrógeno procedente del grupo uretano.

5. Su proporción en grupo aniónico debe hacerlo auto-emulsificable en agua, preferentemente en frío, con un tamaño de partículas tal que la difusión del agua en el interior de éstas tenga una velocidad adecuada, como se explica mas abajo.

10. El constituyente ponderalmente mas importante de este prepolímero es el constituyente de base, poliester, poliéter, definido anteriormente. Los otros constituyentes son los productos clásicamente empleados para la formación de poliuretanos:

15. Los diisocianatos tales como: 2-4 tolueno diisocianato, 2-6 tolueno diisocianato, el 4-4' difenilmetano diisocianato, el hexametileno diisocianato, el isoforono diisocianato, el diisocianato de difenilo, el diisocianato de naftaleno, el diisocianato de meta-fenileno, el diisocianato de para-fenileno, etc.

20. Dioles o aminas, permiten regular la composición del prepolímero a la proporción deseada en grupo uretano o urea. Se puede utilizar con tal fin dialcoholes como el etileno glicol, el dietileno glicol, el neopentilglicol, el hexanodiol, el butanodiol, etc., aminas como la etanolamina, la aminoetiletanolamina, etc., diaminas como la etilendiamina, la propilendiamina, la hexametildiamina, etc.
- 25.

30. Eventualmente, sustancias tri o polifuncionales para producir un cierto grado de articulación en el prepolímero tales como isocianatos trifuncionales, trioles, tetroles, etc.

En una tercera etapa, el prepolímero así formado es a continuación puesto en emulsión en agua. El buen desarrollo de esta operación es importante, ya que determina a la vez la estabilidad del látex obtenido y sobre todo la masa molecular del poliuretano final.

5.

La reacción de alargamiento de cadena y de aumento de la masa molecular que resulta de la reacción del agua sobre los grupos NCO del prepolímero se desarrolla en dos tiempos, con en primer lugar formación de aminas y desprendimiento de gas carbónico y después reacción de la amina formada sobre los grupos NCO todavía presentes.

10.

El aumento de la masa molecular será tanto mayor cuanto que una mayor proporción de funciones amina creadas en la primera fase sea consumida en la segunda fase. En virtud de que se opera en presencia de una gran cantidad de agua, es indispensable poder controlar la velocidad de difusión del agua en el interior de las partículas de látex para que la velocidad de reacción de la primera fase sea netamente mas pequeña que la velocidad de reacción de la segunda fase. En consecuencia, para permitir este control, las partículas de látex deben, desde la puesta en emulsión, tener una dimensión determinada habida cuenta de dos imperativos contradictorios, deben ser éstas a la vez suficientemente gruesas para que la velocidad de reacción de la primera fase sea pequeña y suficientemente pequeñas para que la estabilidad en el almacenamiento del látex sea buena.

15.

20.

25.

Con tal fin la presente invención es particularmente atractiva ya que permite obtener un prepolímero autoemulsificable en agua, cuya proporción en grupos hidrófilos pueda ser regulada de modo a obtener la dimensión deseada para los

30.

partículas.

Este resultado muy interesante que deriva de la invención no había podido ser obtenido por las técnicas anteriormente utilizadas.

5. Es posible, si se desea, añadir al agua diversos adyuvantes destinados a regular el pH, la tensión superficial y otras características.

Ahora y a título no limitativo se darán unos ejemplos que ilustran la invención.

10. Ejemplo 1

a) Preparación del poliéster

15. Un reactor provisto de una columna de destilación es cargado de 1900 partes de dietileno glicol y 296 partes de dimetil sulfoisftalato de sodio. El reactor es calentado por un baño de 220°C. Cuando la temperatura interna alcanza 140°C, el medio es homogéneo. Se añade entonces 2,4 partes de ortotitanato de tetraisopropilo en solución en 18,6 partes de dietileno glicol. Se destila el metanol que resulta de la reacción, operación durante la cual la temperatura interna sube espontáneamente de 150 a 200°C. Se mantiene esta última temperatura hasta que se haya recuperado al menos 55 partes de metanol.

20. Se disminuye la temperatura del reactor hacia 140°C de modo a poder introducir 2190 partes de ácido adípico y se destila el agua resultante de la reacción. A medida que esta eliminación se efectúa, la temperatura interna pasa de 140 a 200°C.

25. Cuando el caudal de la columna a destilar resulta nulo, se le restablece poniendo el aparato bajo vacío parcial (760 a 30 mm de mercurio). Cuando se ha destilado así
- 30.

5. el 98% al menos de la cantidad teórica de agua, se establece un vacío más pulsado de modo a ajustar la masa molecular al valor deseado por destilación de dietileno glicol. El poliéster obtenido tiene un índice de ácido de 0,14 mg KOH/g y una masa molecular de 1980.

Se obtiene un poliéster rigurosamente idéntico reemplazando las 296 partes de dimetilsulfoisofталato de sodio por 268 partes de ácido isoftálico 5-sulfonato de sodio en la primera parte de la preparación.

10. b) Preparación del látex de poliuretano

15. En un reactor, se introducen 740 partes del poliéster descrito más arriba, 264 partes de un poliadipato de dietileno glicol de masa molecular 2000, 47 partes de etileno glicol y 278,4 partes de tolueno-diisocianato. Se calienta a 80°C durante 4 horas al cabo de las cuales el porcentaje de función isocianato es de 2,1%. La temperatura es entonces descendida a 50°C, se añaden 440 partes de acetona y se enfría a temperatura ambiente. Se pone en emulsión en 2000 partes de agua y se agita 4 horas a temperatura ambiente.

20. El látex obtenido es desprovisto de su acetona por destilación en vacío. Es perfectamente estable al almacenamiento. La película obtenida a partir de este látex tiene las propiedades siguientes:

25.	- Resistencia a la ruptura	290 kg/cm <sup>2</sup>
	- Alargamiento a la ruptura	1280 %
	- Módulo al 100%	14,3 kg/cm <sup>2</sup>
	- Incremento ponderal (agua 195°C	11,2 %
	(tricloroetileno	118 %
	(metiletilcetona	66,4 %

30. Ejemplo 2

a) Preparación del poliéster

5. Se prepara previamente un polioxipropileno glicol de masa molecular 2000. A 4000 partes de este último, se añade una solución que contiene 380 partes de dibutilsulfoisof-  
10. talato de sodio y 1000 partes de N butanol y 2,6 partes de ortotitanato de tetraisopropilo. Se aumenta en 4 horas aproximadamente la temperatura del reactor hasta 200°C, eliminándose el butanol por destilación. Se termina por un calentamiento de 5 horas a 200°C, estando el aparato bajo un vacío de 0,5 a 1 mm. El poliéster obtenido es incoloro. Su índice de hidroxilo es de 26,3. En agua, da una solución turbia.

b) Preparación del látex de poliuretano

15. En un reactor, se introducen 400 partes de poliéster en el ejemplo 2a, 0,2 partes de ácido paratolueno sulfónico y 161 partes de tolueno diisocianato. Se calienta durante 2 horas a 70°C y se añaden 29,1 partes de etileno glicol. Después de 4 horas de calentamiento a 70°C, el grado de NCO es del 3,5%.

20. Se disminuye la temperatura a 50°C y se añaden 850 g de agua desionizada, agitando moderadamente. El látex debe permanecer 24 horas al menos a la temperatura ambiente. Es fluido y estable.

Ejemplo 3

a) Preparación del poliéster

25. En un aparato similar al del ejemplo 1, se introducen 1930 partes de dietileno glicol, 248 partes de dimetilsulfosuccinato de sodio y 2190 partes de ácido adípico. El reactor es calentado a 140°C y se le añaden 2,4 partes de ortotitanato de tetraisopropilo en solución en 20 partes de dietileno glicol.  
30.

5. Se destila la mezcla agua-metanol que proviene de la reacción hasta que la temperatura del reactor alcance 180°C. Cuando el caudal de la columna a destilar resulta nulo, se le reestablece poniendo el aparato bajo vacío parcial. Cuando el índice de ácido del contenido del reactor alcanza 9 mg de KOH por gramo, se establece un vacío de 1 mm de manera a destilar la cantidad de dietileno glicol necesaria para ajustar la masa molecular del poliéster a 1200.

b) Preparación del látex de poliuretano

10. Sirviéndose del poliéster 3 a, se sigue la misma forma operatoria que en el ejemplo 2, siendo las mismas las masas de los productos ajustados, a excepción del glicol del que se disminuye la cantidad a 32 partes.

Ejemplo 4

15. a) Preparación del poliéster

20. En un aparato similar al del ejemplo 1, se introducen 1600 partes de butano diol-1,4, 248 partes de dimetil-sulfosuccinato de sodio y 1629 partes de anhídrido maleico. El reactor es calentado hasta 150°C, temperatura a la que se introducen 2,4 partes de ortotitanato de tetraisopropilo en solución en 30 partes de butanodiol. Se continúa la reacción como se indica en el ejemplo 3. El poliéster obtenido tiene un índice de ácido de 1,8 mg KOH por gramo y una masa molecular de 1620.

25. b) Preparación del látex de poliuretano

30. En un reactor, se introducen 800 partes del poliéster descrito en el ejemplo anterior, 300 partes de un poli-adipato de butanodiol de masa molecular 1800, 14 partes de neopentil glicol. Se calienta a 50°C y se introduce por fracciones en 1 hora 300 partes de difenilmetano diisocianato. Se

fija la temperatura a 80°C durante 3 horas al cabo de las cuales la dosificación revela un grado de isocianato de 2,1%.

5. Se enfría a 50°C, se añaden 420 g de acetona, y, tras el enfriamiento a temperatura ambiente, se pone en emulsión añadiendo 2000 partes de agua. Después de una estancia de 3 horas a temperatura ambiente, el látex es desprovisto de su acetona por destilación en vacío.

10. Los látices aniónicos de poliuretanos objetos de la invención presentan propiedades interesantes en campos variados de aplicación. Se citará su aplicación posible en la enlución y la impregnación de los tejidos, la ligadura de los no-tejidos, el acabado de los cueros y de una manera general en todos los campos donde sea necesario impregnar de una manera o de otra un soporte flexible conservándole su flexibilidad y dándole una buena resistencia a la abrasión y un tacto agradable.

NOTA

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº 73.37140 de 12 de Octubre de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España,

25.

30. sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE LATICES ACUOSOS

DE POLIURETANOS ANIONICOS, caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la fabricación de látices acuosos de poliuretanos aniónicos, caracterizado por la combinación, en este orden, de las operaciones de preparación de los constituyentes de base poliésteres y/o poliéteres aniónicos, de condensación de los citados constituyentes poliésteres y/o poliéteres aniónicos con cantidades, de al menos un diisocianato y de al menos un agente de alargamiento de cadena, tales que se obtenga un prepolímero de grupos isocianatos terminales, y después de puesta en emulsión del prepolímero en agua.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el constituyente de base poliéster resulta de la reacción de condensación de un diácido y de un poliol con una molécula ligera difuncional de grupo aniónico.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el constituyente de base poliéter resulta de la reacción de un óxido de alcohileno con una molécula ligera difuncional de grupo aniónico.
20. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la molécula ligera difuncional de grupo aniónico es un diácido sulfonado elegido en el grupo que comprende el ácido isosulfoftálico, el ácido sulfosuccínico, los diésteres de estos ácidos, sus sales alcalinas.
25. 5.- Procedimiento para la fabricación de látices acuosos de poliuretanos aniónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.
- 30.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid;

11 OCT. 1974

RHONE-PROGIL.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

P. B. Firmado: L. Gaeta Forastades

