



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 432.353	16 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 27-11-1.974	

PATENTE DE INVENCION

40 PRIORIDADES: 41 NUMERO 133215/73	42 FECHA 27-11-1.973	43 PAIS Japón.
---	-------------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE RESINA DE POLIAMINA,
DE POLIURETANO-UREA EMULSIONABLE.

71 SOLICITANTE (S)

KAO SOAP CO., LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1, 1-chome, Nihonbashi-Kayabacho, Chuo-ku, TOKYO, Japón

72 INVENTOR (ES)

Kazuo Matsuda; Hidemasa Ohmura; HIRAKAZU Aritaki, todos de nacionalidad japonesa, los cuales han cedido sus derechos a la Cía. solicitante.

73 TITULAR (ES)

El mismo solicitante

74 REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

7-8 OCT 1976

CONCEDIDA

1 PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR EMULSIONES DE POLIURETANO

NO IONICAS

EXTRACTO DE LA INVENCION

5 Un procedimiento para preparar emulsiones de poliuretano no iónicas que comprende el ensanchamiento de la cadena de (A) un prepolímero de uretano terminado en isocianato (obtenido por reacción de un reactivo polihidroxílico que tiene un peso molecular de 200 a 10.000 y un exceso estequiométrico de un poliisocianato), con (B) una polialquilen poliamina como compuesto ensanchador de la

10 cadena, de modo que se forme un producto poliamínico de poliuretano-urea, mezcla de dicho producto poliamínico con agua o reacción del producto con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico y a continuación mezcla del producto

15 de reacción con agua; dicho procedimiento se caracteriza porque un polioxietilen glicol soluble en agua contiene un 15 a 80 % en peso del reactivo polihidroxílico, y la citada polialquilen poliamina utilizada como compuesto de ensanchamiento de la cadena tiene por lo menos dos grupos

20 amino primarios o secundarios y un grupo funcional que tiene la fórmula $-CH(OH)-CH_2X$ en el cual X es cloro o bromo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

25 Esta invención se refiere a un procedimiento para obtener emulsiones de poliuretano. Mas particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento para preparar emulsiones de poliuretano autoemulsificables, homogéneas, estables, no iónicas.

DESCRIPCION DE LA TECNICA PRECEDENTE

30 Se conocen varios procedimientos para preparar emul-

1 siones de poliuretano. Por ejemplo, una emulsión de poli-
uretano libre de emulsor, a saber, una emulsión de poli-
uretano autoemulsificable así llamada se puede preparar se-
gún un procedimiento conocido que comprende la preparación
5 de un prepolímero de uretano terminado en isocianato a par-
tir de un compuesto polihidroxílico soluble en agua y un
poliisocianato orgánico empleado en cantidad en exceso de
la cantidad estequiométrica, la extensión de la cadena
del prepolímero. uretano así formado con un ensanchador de
10 la cadena de peso molecular bajo que contiene átomos de
hidrógeno activo y dispersión de la composición de poli-
uretano resultante en agua. No obstante la resistencia al
agua de una resina de poliuretano obtenida a partir de la
emulsión de poliuretano así obtenida es muy pequeña.

15 Según otro procedimiento conocido, se prepara una
emulsión de poliuretano dispersando una composición de po-
liuretano en presencia de un emulsor.

En general, las resinas de poliuretano tienen exce-
lentes propiedades físicas y químicas. Sin embargo, las
20 propiedades físicas y químicas de una película de resina
de poliuretano obtenida a partir de una emulsión de poli-
uretano preparada de acuerdo con los procedimientos habi-
tuales, tales como los mencionados anteriormente, son muy
inferiores a las de una película obtenida de una resina
25 de poliuretano de estructura entrecruzada, debido a que es
difícil introducir uniones entrecruzadas en resinas de po-
liuretano del tipo emulsión por medios químicos o porque
el emulsor permanece en la resina de poliuretano. Este es
un problema grave en el campo de la práctica de la utiliza-
30 ción de emulsiones de poliuretano.

1 Si un polímero tal como el poliuretano tiene uniones
entrecruzadas fuertes, el polímero es infusible e insolu-
ble, y su manipulación es difícil o a menudo imposible du-
5 rante la etapa de preparación, y por lo tanto es substan-
cialmente imposible preparar una emulsión de poliuretano
de estructura entrecruzada por dispersión en el agua. Si
tal poliuretano se puede dispersar en el agua, la emul-
sión de poliuretano resultante generalmente es completa-
mente inestable.

10 Para mejorar la resistencia al agua de una resina de
poliuretano, también se ha propuesto un procedimiento en
el que una parte de un compuesto polihidroxílico soluble
en agua a utilizar en la obtención de una emulsión de po-
15 liuretano se sustituye por un compuesto polihidroxílico
insoluble en agua. Sin embargo, según este procedimiento,
es difícil introducir uniones entrelazadas fuertes en la
resina de poliuretano de una emulsión de poliuretano y las
propiedades físicas y químicas de la resina de poliuretano
resultante no son satisfactorias desde el punto de vista
20 práctico.

Como medio efectivo de comunicar una propiedad de
unión entrecruzada a una resina de poliuretano, se conoce
un procedimiento que comprende la reacción de epiclorhi-
25 drina con los grupos amino de una poliamina poliuretano-
urea obtenida por ensanchamiento de la cadena de un prepo-
límero de uretano con una polialquilen poliamina. Sin em-
bargo, puesto que la reacción tiene lugar en un sistema
polimérico el porcentaje de adición de epiclorhidrina es
muy pequeño y es imposible comunicar una propiedad de u-
30 nión entrecruzada suficiente a una resina de poliuretano

1 por este procedimiento conocido.

RESUMEN DE LA INVENCION

5 Se ha logrado la preparación de emulsiones de poliuretano autoemulsionables no iónicas que tienen grupos funcionales capaces de formar uniones entrecruzadas.

10 Mas particularmente, se ha descubierto que la estructura halohidráulica es eficaz como un grupo funcional reactivo capaz de formar uniones entrecruzadas por tratamiento en caliente de una resina de poliuretano, y que con el fin de introducir la estructura halohidráulica en una cantidad deseada en un polímero de uretano, es conveniente utilizar una polialquilen poliamina que tiene un radical representado por la fórmula $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$ en la que X es Cl o Br, como sustancia ensanchadora de la cadena de un prepolímero de uretano.

15 Mas específicamente, una característica de esta invención reside en que una emulsión de poliuretano auto-emulsionable no iónica se puede preparar por ensanchamiento de la cadena de (A) un prepolímero de uretano terminado en isocianato (obtenido por reacción de un reactivo polihidroxílico con un exceso estequiométrico de un compuesto de poliisocianato), con (B) una polialquilenpoliamina que tiene un grupo funcional representado por la fórmula $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$ en la que X es Cl o Br para formar una poliamina poliuretano-urea, y mezcla de aquel producto con agua o reacción de aquel producto con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico y luego mezcla del último producto de reacción con agua. La emulsión de poliuretano así obtenida se caracteriza por las siguientes propiedades especiales: la resina en
20
25
30 la emulsión de poliuretano no tiene uniones entrecruzadas

1 o tiene un número muy pequeño de uniones entrecruzadas.
Sin embargo es capaz de formar uniones entrecruzadas debi-
do a su estructura singular, y cuando una película de re-
sina de poliuretano formada por secado de la emulsión de
5 poliuretano así obtenida se somete a tratamiento por el
calor, se forman uniones entrecruzadas fuertes en la pelí-
cula de resina, y las propiedades físicas y químicas de la
resina de poliuretano son altamente mejoradas.

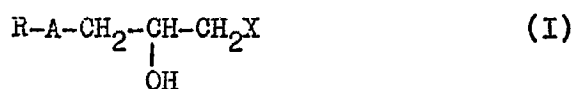
Otro rasgo importante y característico de esta in-
10 vención reside en el hecho de que el reactivo polihidroxi-
lico de partida es una mezcla de (1) polioxietilen glicol
soluble en agua y (2) un compuesto polihidroxiílico insolu-
ble en agua. Además, en esta invención es crítico que la
proporción de polioxietilen glicol soluble en agua (1) de-
15 be ser de 15 a 80 % en peso, sobre el peso total de la mez-
cla de reactivo polihidroxiílico (la suma de (1) mas (2)).

Cuando el contenido de polioxietilenglicoles solubles
en agua (1) es mayor que 80 % en peso se obtiene una emul-
sión de poliuretano que contiene una gran cantidad de tales
20 compuestos solubles en agua y la resistencia al agua de
una resina preparada a partir de tal emulsión de poliure-
tano es inferior.

Cuando la cantidad de polioxietilen glicol (1) es
menor del 15 % en peso de la mezcla de reactivo polihidro-
25 xílico total, solo se puede obtener una emulsión de poliure-
tano autoemulsionable cuando se disminuye drásticamente
el peso molecular de la resina de poliuretano, y las pro-
piedades físicas y químicas de la resina de poliuretano
preparada a partir de tal emulsión son inferiores, y la
30 resina tiene limitado uso práctico.

1 Se ha descubierto que cuando el componente polioxi-
etilenglicol(1) es del 15 al 80 % en peso del total de la mezcla
reaccionante polihidroxílica, se puede obtener una emulsión
de poliuretano que tiene una estabilidad superior y una re-
sina de poliuretano preparada a partir de esta emulsión
5 tiene propiedades superiores.

La polialquilen poliamina utilizada en esta inven-
ción como ensanchador de cadena tiene un grupo funcional
representado por la fórmula $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{X}$ en la que X es Cl
o Br. Es un producto de reacción entre una polialquilen
10 poliamina y una epihalohidrina tal como epiclorhidrina y
epibromhidrina, y esta tiene la fórmula siguiente:



15 en la que X es Cl o Br, A es un grupo amino secundario
o terciario y R es un radical alquileno que tiene por
lo menos un grupo amino primario o secundario, con la
condición de que el compuesto representado por la fór-
mula (I) tenga por lo menos dos grupos amino primarios
o secundarios.

20 Consiguientemente, una poliamina de poliuretano-urea
obtenida por ensanchamiento de la cadena de un prepolímero
de uretano con un ensanchador de cadena representado por
la fórmula (I) contiene en la molécula una estructura ha-
lohidrínica. Cuando se calienta una película obtenida a
25 partir de la emulsión, se forman fuertes uniones entrecru-
zadas en virtud de esta estructura halohidrínica.

La poliamina poliuretano-urea utilizada para la ob-
tención de la composición de esta invención se puede obte-
ner por reacción de (A) un prepolímero de uretano termina-
30

1 do en isocianato (obtenido por reacción de un reactivo poli-
hidroxílico con un exceso de un isocianato polifuncional),
con (B) un ensanchador de cadena de fórmula (j), preferible-
mente en un disolvente de tipo cetónico.

5 Como isocianato polifuncional (es decir el poliiso-
cianato) se pueden emplear diisocianatos orgánicos aro-
máticos, alifáticos y alicíclicos tales como diisocianato
de 1,5-naftileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, dii-
socianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianatos de
10 di- y tetraalquildifenilmetano, 4,4'-dibencilisocianato,
diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenile-
no, diisocianato de toluileno, isocianatos polifuncionales
clorados, isocianatos polifuncionales bromados, isociana-
tos polifuncionales que contienen fósforo, diisocianatos
15 de 1,4-butileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, dii-
socianato de lisina, diisocianato de dicitclohexilmetano,
ciclohexano-1,4-diisocianato y diisocianato de xileno. A-
demás, es posible, utilizar, en combinación con estos dii-
socianatos, triisocianatos tales como 1-metilbenzol-2,4,6-
20 triisocianato, bifenil-2,4,4'-triisocianato y triisociana-
to de trifenilmetano.

Los compuestos polihidroxílicos (2) y los polioxieti-
len glicoles (1) tienen un peso molecular de 200 a 10.000.

25 Cualquiera de los compuestos polihidroxílicos inso-
lubles en agua conocidos (2) usualmente utilizados en la
obtención de poliuretanos, tales como poliéteres, poliés-
teres, amidas poliéster, poliacetales, politioéteres y po-
libutadien glicoles se pueden utilizar en esta invención
como compuesto polihidroxílico (2).

30 Como poliéteres, se pueden utilizar, por ejemplo,

1 productos de polimerización con abertura de anillo o copo-
límeros de éteres cíclicos tales como óxido de propileno,
óxido de butileno y tetrahidrofurano. Además, se pueden
5 utilizar poliésteres homogéneos o mixtos obtenidos por con-
densación de hexanodiol, metilhexanodiol, heptanodiol, oc-
tanodiol y similares. Todavía mas, es posible utilizar
propoxi glicoles y etoxi glicoles.

Como ejemplos típicos de poliésteres se pueden utili-
zar poliéster glicoles obtenidos por condensación deshidro-
10 genante de ácidos dibásicos con glicoles de bajo peso mo-
lecular saturados o no saturados tales como etilen glicol,
propilen glicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentil-
glicol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, 2-etil-1,3-
hexanodiol, 1,4-butilendiol, bisfenol A, dietilen glicol
15 y dipropilen glicol, y glicoles poliésteres formados por
polimerización con abertura de anillo de compuestos de és-
teres cíclicos.

Como polioéter, se emplea preferentemente un pro-
ducto de condensación de tioglicol solo o tioglicol con
20 otro glicol.

Como poliactal, se pueden utilizar, por ejemplo, po-
liacetales insolubles en agua obtenidos a partir de hexa-
nodiol y formaldehido o a partir de 4,4'-dihidroxietoxidi-
fenilmetano y formaldehido.

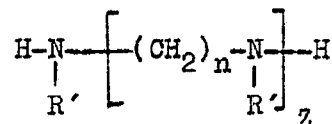
25 Así, en esta invención, se utiliza polioxietilen
glicol (1), que es un compuesto hidrofílico, en mezcla con
un compuesto polihidroxílico hidrofóbico (2) tal como el
mencionado anteriormente. Es importante que el polioxie-
tilen glicol (1) debe ser ^{de} 15 a 80 % en peso, respecto al
30 peso total de mezcla reaccionante polihidroxílica (la suma

1 de (1) y (2)). En esta invención, si se desea, es posible
utilizar, en combinación con las mezclas reaccionantes po-
2 lihidroxílicas anteriores, glicoles habitualmente utiliza-
dos en este campo, tales como etilen glicol, dietilen glicol,
5 trietilenglicol, butanodiol, propanodiol, 1,5-hexanodiol,
neopentil glicol y N-alquildietanol aminas que tienen de
1 a 22 átomos de carbono en el radical alquílico. La can-
tidad utilizada de estos glicoles y N-alquildietanol aminas
opcionales puede ser de hasta 100 % en peso, en base a la
10 suma de (1) mas (2).

Como polialquilen poliamina para utilizar como reac-
tivo con la epihalohidrina para la obtención del ensan-
chador de cadena representado por la fórmula general ante-
rior (I) se pueden emplear varias polialquilen poliaminas
15 incluyendo polietilen poliaminas, polipropilen poliaminas
y polibutilen poliaminas.

Mas particularmente, las polialquilen poliaminas que
se utilizan en esta invención son poliaminas en las cuales
los átomos de nitrógeno están unidos por radicales $-(CH_2)_n-$
20 en los cuales n es un número de 1 o mayor, preferiblemente
de 2 a 6, especialmente de 2 o 3, y el número de tales ra-
dicales contenidos en la molécula es de 2 a aproximadamen-
te 4. Los átomos de nitrógeno se pueden enlazar a átomos
de carbono adyacentes en el radical $-(CH_2)_n-$, pero no pue-
den estar enlazados al mismo átomo de carbono.
25

Las poliaminas tienen la fórmula



30 en la que n es uno o mas, preferiblemente 2 a 6, Z es un

1 número de 2 a 4, y R', que pueden ser el mismo o diferente,
son hidrógeno, alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono
o hidroxialquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

5 Mas específicamente, se pueden utilizar en esta in-
vención no solo poliaminas tales como dietilen triamina,
trietilen tetraamina, tetraetilen pentamina y dipropilen
triamina, sino también mezclas de estas poliaminas así
como productos poliamínicos impuros.

10 Además, es posible utilizar hidroxialquil poliaminas
en combinación con las poliaminas anteriores.

15 En algunos casos, con el fin de mejorar las propieda-
des de las películas obtenidas a partir de la emulsión de
poliuretano preparada de acuerdo con esta invención, es
preferible aumentar la distancia entre los grupos amino
en la molécula de la poliamina de poliuretano-urea. Esto
se puede conseguir sustituyendo hasta 50 % en peso de la
polialquilen poliamina por etilen diamina, propilen diamina,
hexametilen diamina, piperazina o fenilen diamina, o
un producto de sustitución de tal diamina con un radical
20 alquilo que tiene 1 a 22 átomos de carbono o un aducto de
alquilen óxido, aducto acrilonitrilo o aducto de éster de
ácido acrílico de tal diamina.

25 La epíclorhidrina y la epibromhidrina son eficaces
como hepihalohidrina para utilizar en la formación del en-
sanchador de cadena (I) por reacción con la polialquilen
poliamina antes mencionada, pero generalmente se prefiere
la primera. La polialquilen poliamina a utilizar se elige
de tal modo que el ensanchador de cadena resultante (I)
contenga en la molécula por lo menos dos grupos amino y
30 por lo menos dos de estos grupos amino contenidos en el

1 ensanchador de cadena (I) sean grupos amino primarios o
secundarios. Cuando un ensanchador de cadena (I) se obtie-
ne por reacción de la polialquilen poliamina con la epiha-
lohidrina, se prefiere que la reacción se lleve a cabo en
5 presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como ben-
ceno.

En la reacción entre la polialquilen poliamina y la
epihalohidrina, la proporción de ambos reactivos puede va-
riar dependiendo del número de grupos amino contenidos en
10 una molécula de la polialquilen poliamina, pero esta pro-
porción debe ser elegida de modo que por lo menos dos gru-
pos amino primarios o secundarios estén contenidos en una
molécula del producto de reacción de la fórmula (I).

La reacción se lleva a cabo generalmente a una tem-
15 peratura de 10°C a 80°C. Cuando la reacción se lleva a ca-
bo a una temperatura excesivamente alta, se obtiene un pro-
ducto resinoso.

El tiempo de reacción depende de la temperatura de
reacción y de la clase de polialquilen poliamina utilizada,
20 pero generalmente se prefiere que la reacción proceda du-
rante 0,5 a 5 horas.

La preparación del prepolímero de uretano terminado
en isocianato generalmente se realiza en presencia o au-
sencia de un disolvente.

25 Cuando se hace reaccionar un poliisocianato aromáti-
co con el reactivo polihidroxílico, la temperatura de reac-
ción se elige dentro de un intervalo de 50°C a 100°C, y
cuando se emplea un poliisocianato alifático o alicíclico,
la reacción se efectúa a 70°C a 130°C.

30 En la obtención del prepolímero de uretano, se pre-

1 fiere que la cantidad de poliisocianato se elija de modo
que todos los grupos hidroxilo hayan reaccionado comple-
tamente con los grupos isocianato.

5 Mas específicamente, se prefiere que la relación del
número total de radicales -NCO al número total de átomos
de hidrógeno reactivo (grupos -OH) esté en un intervalo de
1,1:1,0 a 5,0:1,0.

10 Se prefiere que la reacción entre el prepolímero de
uretano terminado en isocianato y el ensanchador de cadena
(I) se lleve a cabo a -20°C a + 70°C a presión atmosférica
en un disolvente tipo cetónico.

15 Como disolvente tipo cetónico, se puede utilizar,
por ejemplo, una cetona alifática tal como acetona, metil
etil cetona, dietil cetona, dipropil cetona, metil isobu-
til cetona y metil isopropil cetona. Se prefiere el uso de
acetona y de metil etil cetona.

20 También es posible emplear una mezcla de tales di-
solventes tipo cetónico con benceno, tetrahidrofurano, dio-
xano, un éster de ácido acético, dimetil formamida o un
disolvente clorado.

25 El tiempo de reacción se determina por la temperatu-
ra de reacción y la reactividad del compuesto poliisocia-
nato. Se puede adoptar un tiempo de reacción mas corto o
mas largo dependiendo de las condiciones de la reacción.
La reacción se continua hasta que no se observa absorción
a 2250 cm^{-1} basada en el radical -N=C=O en el espectro de
absorción infrarrojo de la mezcla de reacción y, en general,
este tiempo de reacción es de 0,5 a 2 horas.

30 En la reacción entre los radicales isocianato del
prepolímero de uretano y el ensanchador de la cadena de

1 fórmula (I) es crítico que el número total de moles de
grupos amino primarios y secundarios en el ensanchador de
cadena debe exceder el número total de moles de los radica-
les isocianato en el prepolímero de uretano. Cuando el nú-
5 mero total de moles de los grupos amino se aproxima al nú-
mero total de moles de los radicales isocianato se forma
una poliamina poliuretano-urea que tiene un peso molecu-
lar mas alto y el producto llega a gelificar o tiene una
gran tendencia hacia la formación de gel. En contraposición,
10 cuando el número de moles de los grupos amino es excesiva-
mente grande la poliamina poliuretano-urea resultante tie-
ne un peso molecular muy bajo y si tal producto se utiliza
como un intermedio, es imposible obtener una resina que
tenga excelentes propiedades. La proporción del número (β)
15 de moles de grupos amino que tienen hidrógeno activo en el
ensanchador de cadena (I) al número (α) de moles de radi-
cales isocianato en el prepolímero de uretano terminado en
isocianato está dentro del intervalo de $1 < \beta/\alpha \leq 5$, prefe-
riblemente $1 < \beta/\alpha \leq 3$. Se prefiere que el peso molecular
20 de la poliamina poliuretano-urea sea de 5.000 a 100.000.

Aunque esté presente un radical hidroxilo capaz de
reaccionar con un radical isocianato en la cadena del en-
sanchador representado por la fórmula (I), no tiene lugar
reacción substancial entre el radical hidroxilo y el radi-
25 cal isocianato, debido a que la velocidad de reacción en-
tre los grupos amino primario y secundario y el radical
isocianato es mucho mayor que la velocidad de la reacción
entre el radical hidroxilo y el radical isocianato y por-
que el número total de grupos amino primarios y secundarios
30 está en exceso en relación con el número de radicales iso-

1 cianato. Consiguientemente, los radicales hidroxilo del ensanchador de cadena quedan sustancialmente en estado libre o sin reaccionar unidos a la poliamina poliuretano-urea.

5 Cuando la poliamina de poliuretano-urea así preparada se mezcla con agua o cuando se hace reaccionar con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico y el producto de reacción se mezcla con agua, se obtiene una emulsión no iónica autoemulsionable. El disolvente orgánico utilizado para la reacción se puede separar por destilación térmica.

10 La estabilidad de la emulsión no se disminuye por la destilación del disolvente. Además, aun cuando el pH de la emulsión se modifique dentro de un intervalo de pH 2 a pH 11 por adición de una sustancia ácida o básica, la emulsión es completamente estable. Esta es una propiedad característica importante de una emulsión no iónica.

15 Puesto que la poliamina de poliuretano-urea que se utiliza como producto intermedio para la obtención de la emulsión de poliuretano de esta invención tiene un radical amino libre, el pH de la emulsión de poliuretano resultante es mayor que 7.

20 Cuando se pretende obtener una emulsión de poliuretano que tiene un pH menor que 7, el radical amino de la poliamina de poliuretano-urea resultante se hace reaccionar con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico y el producto de la reacción se mezcla con agua. Mas específicamente, cuando la poliamina de poliuretano-urea se hace reaccionar con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico en una cantidad equimolecular a los radicales amino primarios o secundarios de la poliamina de poliuretano-urea a 5 a 70°C

25 durante 0,5 a 2 horas, se obtiene una semiamida con forma-

30

1 ción de un radical carboxílico.

5 Cuando se utiliza en esta reacción un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico en una cantidad de, por lo menos 50 % en moles sobre la base de los radicales amino primarios y secundarios de la poliamina de poliuretano-urea el pH de la emulsión de poliuretano resultante es menor que 7. Por otra parte, cuando se hacen reaccionar menos que el 50 % en moles de anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico, el pH de la emulsión de poliuretano resultante es mayor que 7.

10 Como se aprecia de la descripción anterior, de acuerdo con esta invención es posible obtener una emulsión de poliuretano que tenga un valor de pH elegido sin adición de una sustancia ácida libre o una sustancia básica. En general, en esta invención se obtienen emulsiones que tienen un pH de 4,0 a 9,0.

15 Como ejemplos típicos de anhídridos de ácidos dicarboxílicos cíclicos, se puede citar el anhídrido maleico, el anhídrido succínico, el anhídrido ftálico, los anhídridos di-, tetra- y hexa-hidroftálico, el anhídrido trimelítico y el anhídrido itacónico,

20 La emulsión de poliuretano preparada de acuerdo con esta invención es la llamada emulsión de poliuretano auto-emulsionable sin emulsor aditivo. Si se desea con el fin de mejorar la estabilidad de la emulsión es tolerable añadir un emulsor conocido a la emulsión de poliuretano de esta invención, previendo que las propiedades de la resina de poliuretano no son drásticamente modificadas.

25 De acuerdo con el procedimiento de esta invención antes mencionado, generalmente se obtiene una emulsión de vis-

30

1 cosidad baja que tiene un contenido en resina de 5 a 50 %
en peso. Cuando esta emulsión se aplica a materiales fibro-
5 sos, telas no tejidas, productos de papel, cueros, cauchos,
artículos de madera, metales, vidrio y plásticos por inmer-
sión, revestimiento superficial o secado con pulverizador
el comportamiento al tacto de la superficie de estos mate-
riales mejora y sus propiedades mejoran con estos revesti-
mientos superficiales. Además, la emulsión de poliuretano
se puede utilizar como un adhesivo o similar en trabajos de
10 ingeniería y construcción.

Esta invención se describe además en mas detalle co-
mo referencia a los siguientes Ejemplos ilustrativos.

En los Ejemplos todas las partes y tantos por ciento
son en peso, a menos que se indique de otro modo.

15 Ejemplo 1

Se disuelven 103 partes de dietilen triamina en 103
partes de metil etil cetona y la disolución se carga en un
matraz de fondo redondo equipado con un termómetro y un
agitador. Se obtiene una disolución diluyendo 46,3 partes
20 de epíclorhidrina con 46,3 partes de metil etil cetona y
se añade gota a gota sobre el contenido del matraz con agi-
tación a 30°C a 40°C durante un periodo de 25 minutos, y se
lleva a cabo la reacción a 40°C durante 2 horas para obte-
ner una disolución de ensanchador de cadena, que tiene una
25 concentración de 50 % en peso.

El ensanchador de cadena en la disolución no contie-
ne un grupo epoxi, pero contiene un átomo de cloro covalen-
temente enlazado.

Se cargan por separado, 144 partes de glicol de etil-
30 de éter de politetrametileno deshidratado (grado de hidro-

1 xilo = 54,6), 62 partes de polioxietilen glicol deshidra-
tado (grado de hidroxilo = 54,0) 100 partes de metil etil
cetona y 35 partes de una mezcla isomérica de diisocianato
de tolueno (relación 2,4/2,6 = 80/20) en un matraz de fon-
5 do redondo equipado con un termómetro y un agitador, y se
hacen reaccionar a 80°C con agitación durante 5 horas para
obtener una disolución de un prepolímero de uretano que
tiene un contenido de radicales isocianato remanentes de
2,48 por ciento en peso.

10 Otro matraz equipado con un termómetro y un agitador
se carga con 4,60 partes de la disolución de ensanchador de
cadena y 150 partes de acetona y se mezclan suficientemente.
A continuación, se añaden 44,4 partes del prepolímero de
uretano anterior gota a gota al contenido del matraz entre 30°C
15 y 33°C durante un periodo de 15 minutos, y la reacción se
lleva a cabo a 50°C durante 30 minutos para obtener una di-
solución del polímero.

20 Se toma una pequeña cantidad de muestra de la disolu-
ción del polímero y se analiza por espectrografía infrarro-
ja. No se observa absorción a 2250 cm^{-1} basada en el radi-
cal $-N=C=O$.

25 Se añaden 150 partes de agua a 90 partes de la diso-
lución de polímero así obtenida y se separa por destilación
a presión reducida la acetona y la metil etil cetona para
obtener una emulsión estable, homogénea, blanca lechosa
que tiene un contenido en resina de 15 por ciento en peso
y un pH de 8,5.

30 La emulsión así obtenida se vierte sobre una placa
de Teflón y se seca al aire para obtener una película
blanca similar al caucho. Cuando la película se trata por el

1 calor a 120°C durante 20 minutos se obtiene una película que tiene las propiedades mecánicas siguientes:

Módulo 100 %: 9 Kg/cm²

Módulo 300 %: 22 Kg/cm²

5 Fuerza tensional: 204 Kg/cm²

Alargamiento: 800 %

Ejemplo comparativo 1-1

Se disuelven 1,6 partes de dietilentriamina en 150 partes de acetona y la disolución se carga en un matraz
10 equipado con un termómetro y un agitador. Se añaden 44,4 partes de la disolución de prepolímero de uretano obtenida en el Ejemplo 1 gota a gota al contenido del matraz con agitación a 30°C a 33°C durante un periodo de 15 minutos, y se realiza la reacción a 50°C durante 30 minutos para
15 obtener una disolución de polímero.

Se añaden 150 partes de agua a 90 partes de la disolución de polímero así obtenida, y se separa por destilación a presión reducida la acetona y la metil etil cetona para
20 obtener una emulsión blanca lechosa que tiene un contenido en resina de 15 por ciento en peso y un pH de 8,5.

Las propiedades mecánicas de una película preparada a partir de esta emulsión de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1 son como sigue:

Módulo 100 %: 7 Kg/cm²

25 Módulo 300 %: 18 Kg/cm²

Fuerza tensional: 112 Kg/cm²

Alargamiento: 840 %

Ejemplo comparativo 1-2

Se añaden 0,62 partes de epíclorhidrina a 45 partes
30 de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo compa-

1 rativo 1-1 y se realiza la "reacción" con agitación a 50°C
durante una hora. Se añaden 70 partes de agua al producto
de la reacción, y se destila a presión reducida la acetona
y la metil etil cetona para obtener una emulsión blanca
5 lechosa que tiene un contenido en resina de 15 por ciento
en peso y un pH de 8,5.

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

10 Módulo 100 %: 8 Kg/cm²
Módulo 300 %: 19 Kg/cm²
Fuerza tensional: 130 Kg/cm²
Alargamiento: 830 %

15 Cuando los resultados del Ejemplo 1 (procedimiento
de esta invención) se comparan con los resultados de los
Ejemplos comparativos 1-1 y 1-2, fácilmente se comprende
que una película obtenida a partir de la emulsión de poli-
retano preparada de acuerdo con el procedimiento de esta
invención tiene propiedades mecánicas inesperadamente me-
20 joradas.

Ejemplo 2

25 Se añade una disolución de 1,3 partes de anhídrido
maleico en 100 partes de metil etil cetona a 90 partes de
la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 1, y se
lleva a cabo la reacción con agitación a 50°C durante 30
minutos. A continuación, se añaden a la mezcla de reacción
160 partes de agua, y se separa por destilación a presión
reducida la acetona y la metil etil cetona para obtener u-
na emulsión estable, homogénea, blanca lechosa que tiene
30 un contenido en resina del 15 por ciento y un pH de 4,0.

1 Las propiedades mecánicas de una película preparada a partir de esta emulsión de la misma manera que en el Ejemplo 1 son como sigue:

5 Módulo 100 %: 11 Kg/cm²
Módulo 300 %: 25 Kg/cm²
Fuerza tensional: 232 Kg/cm²
alargamiento: 1180 %

Ejemplo comparativo 2

10 Se añaden 0,65 partes de anhídrido maleico disuelto en 50 partes de metil etil cetona a 45 partes de disolución de polímero obtenida en el Ejemplo comparativo 1-1, y se lleva a cabo la reacción con agitación a 50°C durante 30 minutos. A continuación, se añaden 80 partes de agua al producto de la reacción, y se separa por destilación a presión reducida la acetona y la metil etil cetona para obtener 15 una emulsión blanca lechosa que tiene un contenido en resina del 15 por ciento en peso y un pH de 4,0.

20 Las propiedades mecánicas de una película preparada a partir de esta emulsión de la misma manera que en el Ejemplo 1 son como sigue:

Módulo 100 %: 9 Kg/cm²
Módulo 300 %: 21 Kg/cm²
Fuerza tensional: 118 Kg/cm²
Alargamiento: 1200 %

25 Si los resultados del Ejemplo 2 (procedimiento de esta invención) se comparan con los resultados del Ejemplo comparativo 2, fácilmente se comprende que una película obtenida a partir de la emulsión de poliuretano preparada de acuerdo con el procedimiento de esta invención tiene propiedades mecánicas inesperadamente mejoradas. 30

1 Ejemplo 3

5 Se disuelven 103 partes de dietilen triamina en 103 partes de metil etil cetona, y la disolución se carga en un matraz de fondo redondo equipado con un termómetro y un agitador. Se prepara una disolución por dilución de 92,5 partes de epiclorhidrina con 92,5 partes de metil etil cetona y se añade gota a gota al contenido del matraz con agitación entre 30 y 45°C durante un periodo de 40 minutos y se lleva a cabo la reacción a 45°C durante 1,5 horas para obtener una disolución de ensanchador de cadena.

10 El ensanchador de cadena en la disolución no contiene un grupo epoxi pero contiene átomos de cloro covalentemente enlazados.

15 Se mezcla por separado 711 partes de polioxipropilenglicol deshidratado (grado de OH = 157,8), 711 partes de polioxietilenglicol deshidratado (grado de OH = 111,5) y 594 partes de una mezcla isomérica de diisocianato de tolueno (relación 2,4/2,6 = 80/20) y se hace reaccionar a 90°C durante 3 horas para obtener un prepolímero de uretano. Como resultado del análisis, se encuentra que el contenido en radical isocianato terminal es de 7,05 por ciento.

20 Otro matraz equipado con un termómetro y un agitador se carga con 38,7 partes de la disolución de ensanchador de cadena anterior y 400 partes de acetona, y se añade una disolución obtenida disolviendo y suspendiendo 100 partes del prepolímero de uretano anterior en 100 partes de benceno. gota a gota al contenido del matraz a 10°C durante un periodo de 30 minutos, y se lleva a cabo la reacción a 50°C durante 30 minutos para obtener una disolución del polímero.

30 Se añaden 500 partes de agua a la disolución de polí-

1 mero así obtenida, y los disolventes utilizados se separan
por destilación a presión reducida para obtener una emul-
sión estable homogénea que tiene un contenido en resina del
20 por ciento en peso. Se prepara una película a partir de
5 esta emulsión de la misma manera que en el Ejemplo 1 y
tiene las propiedades mecánicas siguientes:

Módulo 100 %: 9 Kg/cm²

Módulo 300 %: 19 Kg/cm²

Fuerza tensional: 128 Kg/cm²

10 Alargamiento: 880 %

Ejemplo 4

15 1029 partes de poli-(adipato de 1,4-butileno) gli-
col (grado de OH = 109,0), 686 partes de polioxietilengli-
col (grado de OH = 55,2), 1022 partes de benceno y 669 par-
tes de difenilmetano-4,4'-diisocianato se hacen reaccionar
a 80°C durante 1,5 horas para obtener una disolución de un
prepolímero de uretano que tiene un contenido en radical
isocianato residual de 3,27 por ciento.

20 200 partes de la disolución de prepolímero de ureta-
no así obtenido se añaden gota a gota agitando a 5°C duran-
te un periodo de 30 minutos a una disolución obtenida por
dilución de 35,8 partes de la disolución de ensanchador de
cadena del Ejemplo 3 con 400 partes de metil etil cetona,
y se lleva a cabo la reacción a 50°C durante 30 minutos pa-
25 ra obtener una disolución de polímero.

30 Se añaden 670 partes de agua a esta disolución de po-
límero y se mezcla suficientemente. A continuación se se-
paran por destilación a presión reducida el benceno y la
metil etil cetona para obtener una emulsión estable homo-
génea que tiene un contenido en resina del 20 por ciento.

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

Módulo 100 %: 15 Kg/cm²

5 Módulo 300 %: 34 Kg/cm²

Fuerza tensional: 156 Kg/cm²

Alargamiento: 800 %

Ejemplo 5

10 982 partes de glicol de éter politetrametilénico (grado de OH = 114,2), 421 partes de polioxietilen glicol (grado de OH = 111,5) y 476 partes de 1,6-hexametilen diisocianato se hacen reaccionar a 100°C durante 3 horas para obtener un prepolímero de uretano. Como resultado del análisis de este prepolímero, se encuentra que el contenido en radical isocianato residual es 6,31 por ciento.

15 Se añade por separado una disolución obtenida por dilución de 46,2 partes de epiclorhidrina con 46,2 partes metil etil cetona a una disolución de metil etil cetona al 50 por ciento de 60 partes de etilen diamina y se hace reaccionar de la misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener una disolución de ensanchador de cadena.

20 32,2 partes de la disolución de ensanchador de cadena así obtenida diluidas con 400 partes de metil etil cetona se cargan en un matraz equipado con un termómetro y un agitador, y se añade una disolución obtenida disolviendo 100 partes de la disolución de prepolímero anterior en 100 partes de metil etil cetona gota a gota al contenido del matraz con agitación a 20°C durante un período de 20 minutos, y se lleva a cabo la reacción a 50°C durante 30 minutos para obtener una disolución de polímero.

25

30

1 A continuación, se añaden 500 partes de agua a esta disolución de polímero y se mezcla suficientemente. Se separa por destilación a presión reducida la metil etil cetona para obtener una emulsión estable homogénea.

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

Módulo 100 %: 12 Kg/cm²
Módulo 300 %: 27 Kg/cm²
10 Fuerza tensional: 152 Kg/cm²
Alargamiento: 1020 %

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

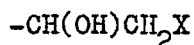
REIVINDICACIONES

15 1. Un método para preparar una composición de resina de poliamina de poliuretano-urea emulsionable que contiene en la molécula una estructura halohidráulica capaz de formar unión entrecruzada, que comprende:

20 a) reacción de (I) una mezcla reaccionante polihidroxílica orgánica que consta esencialmente de 15 a 80 por ciento en peso de un polioxietilén glicol soluble en agua que tiene un peso molecular de 200 a 1.000, y el resto de un compuesto polihidroxílico orgánico insoluble en agua que tiene un peso molecular de 200 a 10.000 y (II) un exceso de
25 poliisocianato orgánico para obtener un prepolímero terminado en isocianato, y

30 b) reacción de dicho prepolímero con (III) polialquilen poliamina que tiene por lo menos dos radicales elegidos del grupo que consta de radicales amino primario y radicales amino secundario y que tiene también un grupo funcional

1 de fórmula



5 en la que X es cloro o bromo, el número total de moles de radicales amino primario y secundario en la polialquilen poliamina es mayor que el número total de moles de radicales isocianato en dicho prepolímero, siendo llevada a cabo la reacción hasta que no se puede detectar la presencia de radicales -NCO, de modo que se forme poliamina de poliureta no-urea.

10 c) Opcionalmente hacer reaccionar ulteriormente la composición de resina producida con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico y

15 d) Opcionalmente mezclar posteriormente con agua la composición de resina producida en las etapas b) ó c) para formar una emulsión de poliuretano no iónica.

2. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que dicha polialquilen poliamina (III) tiene la fórmula la



25 en la que X es un miembro del grupo que consta de Cl y Br, A es un miembro del grupo que consta de radical amino secundario y radical amino terciario, y R es un radical alquileno que tiene por lo menos un miembro del grupo que consta de un radical amino primario y un radical amino secundario, con la condición de que dicha polialquilen poliamina contenga por lo menos dos miembros del grupo que constan de un radical amino primario y un radical amino secundario.

30 3. Un método de acuerdo con la Reivindicación 2, -

1 en el que la reacción de dicho prepolímero con III se lleva
a cabo en fase líquida en un disolvente cetónico, a una tem-
peratura de -20°C a +70°C.

5 4. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1, -
en el cual el reactivo III contiene hasta el 50 por ciento,
en equivalente molar, de una sustancia elegida del grupo -
que consta de diaminas, el producto de sustitución de una -
diamina con un radical alquilo que tiene de uno a 22 átomos
de carbono, aductos de óxido de alquilenos y diaminas, aduc-
10 tos de acrilonitrilo y diaminas y aductos de acrilato y dia-
minas.

15 5. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1, en
el cual la relación de (β) el número total de moles de radi-
cales amino que contienen átomos de hidrógeno activo en di-
cha polialquilen poliamina, a (α) el número total de moles -
de radical isocianato en dicho prepolímero está en el in-
tervalo de $1 < \beta/\alpha \leq 5$.

20 6. Se reivindica por último como objeto sobre el -
que ha de recaer la patente de invención que se solicita -
por: UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE RESINA DE -
POLIAMINA DE POLIURETANO-UREA EMULSIONABLE.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -
presente memoria descriptiva que consta de veintisiete pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid, 27 de Noviembre de 1.974

BERNARDO UNGRIA

P. P.

