

432957

P. - 59.132

Pos. A3HD
31697

- 3 ENE. 1975

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:	C08G

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de AKZO NV

entidad holandesa

establecida en IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIURETANOS
CATIONICOS"

(Clase Internacional C08g)

26-12-74.

La invención se refiere a poliuretanos ca
tiónicos, a un procedimiento para su preparación así co
mo a su utilización como agentes de encolado en la fa-
bricación de papel.

5 Poliuretanos catiónicos son conocidos des
de hace mucho tiempo. Se entiende por ello poliuretanos
que contienen en la molécula polímera uno o varios áto-
mos que tienen una carga positiva. Se pueden obtener ta
les compuestos, por ejemplo, si se parte de poliureta-
10 nos que contienen grupos capaces de la formación de
iones onio.

La preparación de tales poliuretanos se
describe, por ejemplo, en la memoria de la patente ale-
mana 880 485. Los compuestos allí mencionados se prepa
15 ran del modo siguiente. Se parte, por ejemplo, de un
glicol, que contiene un grupo capaz de la formación de
iones onio, tal como nitrógeno terciario u oxígeno de
éter; este glicol se hace reaccionar con una cantidad
equivalente de un diisocianato, y los productos obteni
20 dos de este modo se tratan con agentes de alcoholación
polifuncionales y eventualmente también con agentes de
alcoholación monofuncionales.

Además es sabido, a partir de poliésteres
que tienen grupos terminales hidroxilo (patente alemana
25 891 742), preparar primero un polímero previo que tiene
26-12-74.

grupos NCO, y después hacer reaccionar éste con compuestos dihidroxilados que contienen grupos capaces de la formación de iones onio.

Otros poliuretanos catiónicos se describen, por ejemplo en la DOS 1595602 y en el artículo de D. Dieterich y otros, en "Angewandte Chemie" 82 anualidad 1970, nº 2, páginas 53 a 63. Es sabido emplear tales compuestos como agentes auxiliares textiles, agentes auxiliares en tintorería, para la síntesis de agentes espesantes, para la preparación de materiales sintéticos con carácter similar al caucho, de recubrimientos o revestimientos de materiales sintéticos con estabilidad de forma, de masas adhesivas blandas, de productos termoplásticos o incluso de duroplastos con dureza de vidrio. Además, éstos deben ser adecuados para el recubrimiento o el revestimiento y la impregnación de géneros textiles tejidos y no tejidos, cuero, papel, madera, metales, cerámica, piedra, hormigón, betún, fibra dura, paja, vidrio, porcelana, materiales sintéticos de los más diferentes tipos, para aprestos anti-estáticos e inarrugables, como aglutinantes para velos, adhesivos, agentes comunicadores de pegajosidad, agentes de cubrición, agentes de hidrofobación, plastificantes, aglutinantes, por ejemplo, para serrín de corcho o de madera, fibras de vidrio, amianto, materiales similares al papel, des-

26-12-74.

perdicios de plástico o de caucho, materiales cerámicos, como agentes auxiliares en la estampación de géneros y en la industria del papel, como aditivo a dispersiones de polímeros, como agentes de apresto y para el
5 apresto de cueros, así como en calidad de agentes de en
colado para papel.

Aunque ahora ya están descritos en la bibliografía un gran número de poliuretanos catiónicos, hay todavía una necesidad de tales compuestos, puesto
10 que por una parte los procedimientos de preparación están ligados en parte a dificultades, y por otra también porque las propiedades de los poliuretanos catiónicos conocidos no son satisfactorias o son susceptibles de ser mejoradas para determinados fines de empleo.

15 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que se pueden preparar poliuretanos catiónicos con propiedades sobresalientes, si un compuesto alifático monómero dihidroxilado, que tiene un sustituyente alifático con por lo menos 10 átomos de carbono, se hace
20 reaccionar con un poliisocianato para formar un aducto previo que tiene grupos terminales NCO, el aducto previo obtenido se somete a un alargamiento de cadena con un diol monómero alifático, que contiene nitrógeno terciario, y el producto con la cadena alargada se transforma en un compuesto de amonio, o el aducto previo se so-

25
26-12-74.

mete a un alargamiento de cadena con un diol alifático monómero correspondiente, que se presenta ya como compuesto de amonio. Por compuesto de amonio se han de entender aquí compuestos que contienen nitrógeno cargado positivamente, tal como, por ejemplo, en el caso de sales de aminas terciarias o en el de sales de amonio cuaternario. Especialmente adecuados son compuestos dihidroxilados alifáticos monómeros que tienen un sustituyente alifático con por lo menos 16 átomos de carbono. Por un compuesto dihidroxilado alifático monómero en el sentido de esta invención se entienden glicoles alifáticos no polímeros, es decir, compuestos orgánicos que tienen dos grupos hidroxilo en posición 1,2 ó 1,3 o en otra posición, por ejemplo en posición α, ω . De preferencia se emplean compuestos dihidroxilados alifáticos sustituidos monómeros, en los que ambos grupos hidroxilo están unidos entre sí por como máximo 7 átomos en la cadena alifática.

El sustituyente alifático que tiene que poseer el compuesto dihidroxilado alifático, puede encontrarse en un átomo de carbono que lleva uno de los dos grupos hidroxilo, pero también puede encontrarse en un átomo de carbono que está entre los átomos de carbono que tienen las dos funciones hidroxilo. Contiene de preferencia de 10 a 22 átomos de carbono.

26-12-74.

Además, no es indispensablemente necesario que la cadena alifática del glicol, por medio de la que están unidos entre sí los dos grupos hidroxilo, contenga sólo átomos de carbono; así, un átomo de carbono puede estar también reemplazado por un heteroátomo, tal como oxígeno o nitrógeno. Si el heteroátomo que está en la cadena alifática es nitrógeno, el sustituyente alifático con por lo menos 10, y de preferencia 16 átomos de carbono, puede estar también unido al heteroátomo.

Si en la cadena alifática se encuentra un heteroátomo, es un requisito para el procedimiento según la invención, que en la reacción del compuesto dihidroxilado con poliisocianatos no esté presente en el heteroátomo ningún radical que pueda reaccionar con grupos isocianato, es decir, cuando en la cadena haya, por ejemplo, nitrógeno, la tercera valencia tiene que estar sustituida con un radical sin átomos de hidrógeno activos.

El sustituyente alifático en el compuesto dihidroxilado tiene que poseer por lo menos 10, de preferencia por lo menos 16, átomos de carbono. No es indispensablemente necesario que el sustituyente sea únicamente un radical hidrocarbonado correspondiente. Como sustituyente alifático en el sentido de esta invención vale también el grupo RCOO- , significando R un radical

alifático con por lo menos 9, de preferencia por lo me-
nos 15, átomos de carbono. Especialmente adecuados son
monoésteres glicéricos de ácidos grasos, tales como por
ejemplo monoestearato de glicerina o monoéster glicéri-
co de ácido behénico.

5 Como compuestos en los que un átomo de
carbono de la cadena alifática está reemplazado por un
heteroátomo, se mencionarán dialcanolaminas sustituidas
en el nitrógeno, en especial N-estearildietanolamina.

10 Como otros compuestos dihidroxilados, que
tienen un sustituyente con el número correspondiente de
átomos de carbono, han resultado ser muy adecuados en
el marco de la invención 1,2-dihidroxi octadecano y
1,4-dihidroxi octadecano.

15 La reacción con un poliisocianato del com
puesto dihidroxilado alifático monómero sustituido se
lleva a cabo de la mejor manera en un disolvente anhidro,
de preferencia en acetona. Como medio de reacción son
adecuados otros disolventes que son inertes frente a
20 grupos isocianato, o que, comparativamente con los com-
ponentes de la reacción, tienen una reactividad escasa.
Se mencionarán a este respecto: tetrahidrofurano, dimetil
formamida, cloroformo, percloroetileno, cloruro de meti
leno, metiletilcetona, acetato de etilo, dimetilsulfó-
25 xido.

26-12-74.

Sin embargo, la reacción con el poliisocianato del compuesto dihidroxilado sustituido alifático puede ser también llevada a cabo en masa fundida, sin disolvente.

5 Para la reacción del compuesto dihidroxilado con el poliisocianato se pueden emplear catalizadores. Como catalizador ha resultado ser especialmente favorable, entre otros, diacetoxidibutilestano. Otros catalizadores son: laurato de dibutilestano, naftenato de cobalto, octoato de zinc así como aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, o 1,4-diaza-2,2,2-bicyclooctano. También pueden ser empleados como catalizadores los dioles con nitrógeno terciario, utilizados para el alargamiento de la cadena.

15 Los poliisocianatos, que se emplean para la síntesis del aducto previo, pueden ser de naturaleza tanto alifática como también aromática. También son adecuados compuestos alifáticos/aromáticos mezclados. De preferencia se emplean diisocianatos. Se han acreditado especialmente toluilendiisocianato, difenilmetan-4,4'-diisocianato y hexametilendiisocianato. También se pueden emplear los llamados diisocianatos bloqueados o encapsulados tales como por ejemplo el producto de reacción de difenilmetan-4,4'-diisocianato con 2 moles de fenol.

26-12-74.

Como triisocianatos se han acreditado en el marco de la invención el producto de reacción por adición de glicerina y 3 moles de toluilendiisocianato, así como el monotiofosfato de tri(4-isocianatofenilo).

5 En el caso de emplearse poliisocianatos, que tienen más de dos grupos isocianato en la molécula, de preferencia se emplea conjuntamente una proporción mayor de diisocianatos, puesto que se llega muy fácilmente a reticulaciones no controlables cuando se emplean exclusivamente o en elevada proporción poliisocianatos que tienen
10 tres o más funciones isocianato en la molécula.

En el marco de la invención se prefieren diisocianatos aromáticos.

La proporción de los participantes en la
15 reacción, es decir la proporción molar de compuesto dihidroxilado a poliisocianato, puede ser variada en un intervalo relativamente amplio. Así, es posible trabajar, por ejemplo, con una proporción molar de compuesto dihidroxilado a diisocianato desde 1 : 1,1 hasta 1 : 3.
20 Es especialmente adecuado el intervalo molar desde 1 : 1,5 hasta 1 : 2,5, prefiriéndose la proporción de exactamente 1 : 2.

Acto seguido el aducto previo resultante se hace reaccionar con cantidades aproximadamente equivalentes de un diol alifático, que contiene nitrógeno
25

26-12-74.

terciario. Cantidades equivalentes significan aquí que, referido a los grupos isocianato existentes se emplea el mismo número de grupos hidroxilo del diol. Como dioles alifáticos que contienen nitrógeno terciario se han acreditado en especial N-metildietanolamina y 1,2-propa-
5 nodiol-3-dimetilamina. Evidentemente, pueden emplearse también otros compuestos que tienen nitrógeno terciario, tales como por ejemplo N-n-butildietanolamina, N-t-butildietanolamina, N-metildipropanolamina, N-N-bis-2-hidroxi-
10 til-p-toluidina y 1,4-bis-hidroxiethylpiperazina. El diol contiene de preferencia sólo 1 ó 2 átomos de nitrógeno terciario, el peso molecular es por lo general inferior a 300, y de preferencia inferior a 200. La reacción del aducto previo con el diol se designa por lo general como un alargamiento de cadena.
15

La reacción del producto previo con el agente alargador de cadena tiene lugar de preferencia en un disolvente anhidro, habiéndose acreditado en especial la acetona. El alargamiento de cadena se lleva a cabo de
20 la mejor manera a la temperatura de ebullición. El curso de la reacción puede ser vigilado y seguido por un método correspondiente de determinación de isocianato. Hacia el final de la reacción, el contenido de NCO debe ser inferior a 1%. El producto con la cadena alargada se transforma después en un compuesto de amonio. De
25

26-12-74.

este modo se fija el par de electrones, aún libre, del nitrógeno terciario, de forma que el nitrógeno adquiere una carga positiva. En este proceso puede ser fijado al nitrógeno terciario, hidrógeno de un ácido adecuado o un grupo alcohilo. Este proceso que sigue al alargamiento de cadena puede ser evitado, si para el alargamiento de cadena se emplea un glicol correspondiente, que está presente ya como compuesto de amonio, por ejemplo, una sal que había sido obtenida por reacción de un ácido y de un glicol con nitrógeno terciario, por ejemplo el clorhidrato de N-metildietanolamina.

La transformación del producto con cadena alargada obtenido en un compuesto de amonio se lleva a cabo de preferencia con cloruro de hidrógeno. Esto puede realizarse con HCl acuoso, pero se puede también introducir HCl como gas en una solución. También es muy adecuado el empleo de una solución acetónica de HCl. La transformación en un compuesto de amonio puede ser también llevada a cabo con un agente de alcohilación habitual. De preferencia se emplea sulfato de dimetilo. Se obtienen resultados muy favorables si en la reacción con cloruro de hidrógeno, una parte del HCl se reemplaza por sulfato de dimetilo. Así se logra que con una parte de los átomos de nitrógeno terciario esté unido no hidrógeno, sino el grupo metilo.

26-12-74.

Es especialmente ventajoso que en la transformación en un compuesto de amonio se emplee sólo suficiente ácido o agente de alcoholación para que 45 o 200 miliequivalentes de los átomos de nitrógeno terciario por 100 g de polímero se transformen al estado de amonio. La cantidad del ácido o del agente de alcoholación necesaria para la regulación de un valor en este intervalo se puede calcular muy fácilmente por medio de las cantidades empleadas de sustancias de partida.

Es especialmente favorable que el producto con cadena alargada se seque en una etapa intermedia, antes de la transformación en un compuesto de amonio. Como secado intermedio deben entenderse métodos de tratamiento adecuados por medio de los que puedan ser eliminados los disolventes eventualmente empleados o restos de otros líquidos. Para ello entra especialmente en consideración el secado por atomización del producto o un tratamiento en un evaporador rotatorio.

Después, el producto secado en una etapa intermedia, en el momento dado puede ser, por ejemplo, suspendido en agua o transformado en un compuesto de amonio por adición de ácido clorhídrico. En el caso de la utilización de ácidos, tales como ácido clorhídrico, es conveniente no disponer a estos previamente, sino

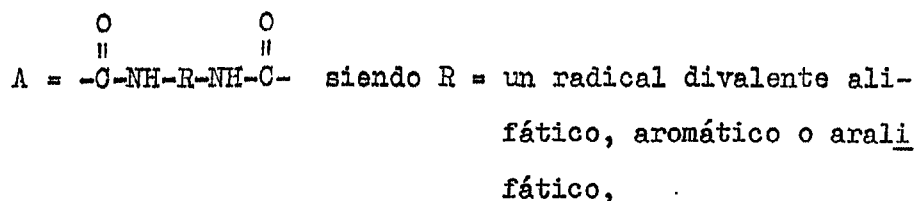
26-12-74.

añadirlos lentamente de modo dosificado al producto con cadena alargada.

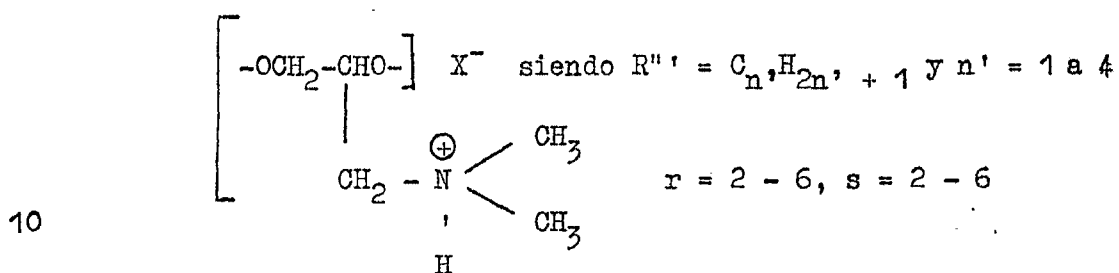
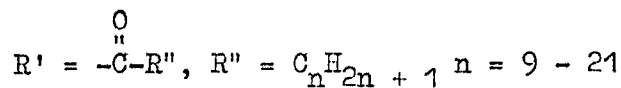
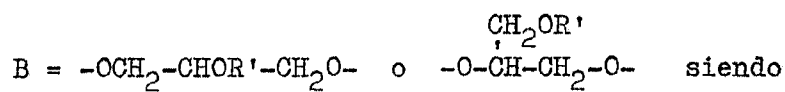
Objeto de la invención son además poliuretanos catiónicos, obtenibles por reacción de un compuesto dihidroxilado alifático monómero, que contiene un sustituyente alifático con por lo menos 10, de preferencia 16, átomos de carbono, con un poliisocianato para formar un aducto previo que tiene grupos terminales NCO, y por alargamiento de cadena del aducto previo con un diol alifático que contiene nitrógeno terciario, así como por transformación del producto con cadena alargada en un compuesto de amonio, por tratamiento con un ácido o con un agente de alcoholación.

Los poliuretanos según la invención pueden ser obtenibles a partir de las sustancias de partida que se han indicado anteriormente en la descripción del procedimiento según la invención.

Los poliuretanos catiónicos según la invención pueden estar constituidos por unidades estructurales de la fórmula general ABAD, teniendo los miembros constitutivos de la estructura la significación

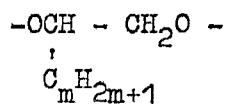


25
26-12-74.



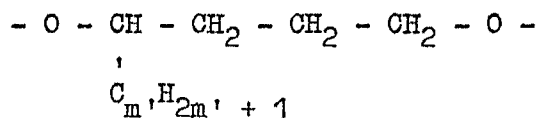
X es un radical ácido, de preferencia Cl^- .

15 Al miembro B puede corresponder también la significación:



m = 10 - 22 de preferencia 16 - 22

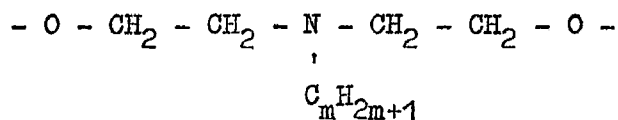
20 o



m' = 10 - 22 de preferencia 16 - 22

25 o

26-12-74.



m = 10 - 22 de preferencia 16 - 22

5 El miembro A se deriva en su forma de un diisocianato y es ilustrado por la fórmula que reproduce la estructura, tal como se encuentra dentro de la cadena de polímero. Para el especialista es comprensible sin más, que el miembro A, cuando está al final de la

10 cadena, tiene una función isocianato terminal, es decir, el grupo -N=C=O. Lo mismo es válido para el miembro D, que se deriva en su forma de un diol, y que aquí asimismo está reproducido en su fórmula como miembro dentro

15 de la cadena de polímero, que cuando está al final de la cadena tiene un grupo terminal hidroxilo. Los grupos terminales pueden ser también modificados por reacciones secundarias.

El procedimiento según la invención conduce de un modo muy sencillo y ventajoso a poliuretanos

20 catiónicos con propiedades sobresalientes. Las reacciones transcurren de modo prácticamente cuantitativo. No se forman productos secundarios. Tampoco tiene lugar ninguna reticulación indeseable. La recuperación del

25 solvente eventualmente empleado es muy sencilla. Las diferentes reacciones transcurren rápidamente, de modo

26-12-74.

que, con el procedimiento según la invención, se puede conseguir un rendimiento elevado. Las reacciones sucesivas hasta la obtención del poliuretano catiónico terminado pueden ser llevadas a cabo una detrás de otra, en recipientes diferentes; no obstante, también es posible llevar a cabo las diversas reacciones en un solo recipiente. También es posible hacer reaccionar simultáneamente las sustancias de partida necesarias para la constitución del poliuretano catiónico según la invención. Así, se puede preparar en especial el producto con cadena alargada en un llamado procedimiento sin aislamiento de los productos intermedios. Sin embargo, se prefiere formar primero el aducto previo y realizar después el alargamiento de cadena.

Por la elección de compuestos de partida adecuados, las propiedades de los poliuretanos catiónicos se pueden variar en un amplio intervalo. Así, el empleo de diisocianatos aromáticos conduce por lo general a poliuretanos catiónicos con propiedades para encolado aún mejoradas. Por variación de la proporción de los átomos de nitrógeno, que han sido transformados al estado de amonio, puede influirse sobre el tamaño de partículas de los poliuretanos, y es posible preparar sistemas dispersos de modo grueso, sistemas dispersos de modo fino o incluso sistemas coloidales.

26-12-74.

La basicidad de los poliuretanos según la invención es por lo general mayor si se emplea un agente alargador de cadena, en el que el nitrógeno terciario o el nitrógeno del grupo amonio no está dispuesto directamente en la cadena entre los dos grupos hidroxilo; un ejemplo de tal compuesto es la 1,2-propanodiol-3-dimetilamina.

Los poliuretanos catiónicos obtenidos son muy estables en almacenamiento. Pueden ser transformados como soluciones o como dispersiones. Pueden mezclarse fácilmente con aditivos habituales. Pueden ser transformados en cuerpos moldeados, por ejemplo láminas. Son también adecuados para el recubrimiento o para el revestimiento de materiales sintéticos de los más diferentes tipos.

Fue especialmente sorprendente el hecho de que los poliuretanos catiónicos preparados según la invención constituyesen agentes de encolado muy valiosos para papel. Por consiguiente, otro objeto de la invención es un agente de encolado para papel que contiene los poliuretanos catiónicos según la invención. Estos agentes de encolado según la invención pueden ser empleados para el encolado de papel por procedimientos conocidos de por sí. Así se han acreditado los poliuretanos como agentes de encolado tanto para el encolado

26-12-74.

en la masa como también para el encolado superficial de papel. También es posible con los agentes de encolado según la invención llevar a cabo ambos procedimientos simultáneamente. También se puede llevar a cabo un encolado en la masa con agentes de encolado conocidos, por ejemplo, colas de resina, y continuar con un encolado superficial con los poliuretanos catiónicos según la invención.

Particularidades más detalladas acerca del encolado de papel se pueden tomar, por ejemplo, del libro de Engelhard, Granich y Ritter "Das Leimen von Papier" VEB, Fachbuch-Verlag Leipzig, 1972.

Con los poliuretanos catiónicos según la invención es posible un encolado en un intervalo de pH comparativamente amplio, de forma que es utilizable también greda como material de carga. La compatibilidad de los poliuretanos con alumbre es excelente. Se pueden transformar conjuntamente muy bien con productos habitualmente utilizados para el mejoramiento superficial de papel, tales como almidón, que puede estar degradado por métodos oxidativos o fermentativos, o modificado químicamente, derivados de celulosa, por ejemplo carboximetilcelulosa, éteres de celulosa, poli(alcohol vinílico), alginatos, etc.

25
26-12-74.

Con el empleo de los poliuretanos catiónicos

cos preparados según la invención se logra en el papel preparado un rozamiento por deslizamiento muy favorable, de forma que en la transformación y en el tratamiento, por ejemplo al apilar el papel, no surgen dificultades debidas a la disminución del rozamiento por deslizamiento. Papeles, que han sido encolados con el agente de encolado según la invención, tienen además propiedades de transformación sobresalientes al efectuar el enrollado, el corte, etc.

10 Con los poliuretanos catiónicos se logra un grado de encolado muy bueno. De especial ventaja es el hecho de que el efecto de encolado se interrumpe momentáneamente, y que el grado de encolado, una vez alcanzado, permanece constante durante tiempos de almacenamiento muy largos. Esto es de una importancia muy grande, sobre todo en el caso del papel en bruto para estucado, puesto que, en la transformación posterior, es deseable una absorción siempre invariable de los colorantes de estucado.

20 Tanto en la preparación de los poliuretanos como también en la utilización de los poliuretanos para el encolado de papel, no aparece prácticamente ningún problema de aguas residuales. Es de destacar en especial, que con el empleo de los poliuretanos como agentes de encolado, tanto en el encolado en la masa como

25
26-12-74.

también en el encolado superficial, se evita en gran medida una formación de espuma.

5 Es de destacar la buena capacidad para encolado del producto, de forma que en el encolado, se tiene bastante con esencialmente menos material que en el caso de los productos conocidos. Los productos de partida son fácilmente asequibles, de forma que la preparación a gran escala industrial no plantea ninguna dificultad.

10 Los poliuretanos catiónicos según la in invención pueden ser empleados en el encolado total, de tres cuartos, de mitad y de un cuarto.

15 La invención se ilustra más detalladamente por los siguientes ejemplos, habiendo de hacerse las siguientes observaciones sobre los procedimientos de medición a que allí se hace referencia:

20 1a.- Grado de encolado frente a tintas, con el Hercules Sizing Tester, correspondiendo a las instrucciones de servicio de la firma fabricante Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware, USA.

Se mide el tiempo, en segundos, transcurrido hasta una reducción de la remisión al 80% del valor de la remisión de un papel, cuando la tinta de ensayo se aplica sobre el papel y atraviesa el papel.

25 Tinta de ensayo: tinta de ensayo para papel, azul,

26-12-74.

según la norma DIN 53126

2a.- Ensayo Cobb : (norma DIN 53/32 - 1 min.)

5 a) Poder absorbente frente a agua, expresado en g/m^2 de absorción de agua después de 1 minuto de contacto con agua.

b) Poder absorbente frente a una solución de Na_2CO_3 al 10%, expresado en g/m^2 después de un contacto durante 1 minuto, como en 2a).

10 Otras particularidades sobre los métodos de medición pueden ser tomadas del libro antes mencionado de Engelhardt y otros (véase página 18).

Ejemplo 1

15 Como sistema de aparatos sirve un matraz de tres bocas, de fondo redondo, calentable, de 500 ml de capacidad, que está provisto de agitador, refrigerante de reflujo con tubo de desecación, así como de embudo de decantación.

20 En el matraz se disponen previamente 19,5 g de monoes-tearato de glicerina, de calidad comercial (0,0545 moles). Sucesivamente, se añaden 15 mg de diacetato de dibutiles taño, 24 ml de acetona anhidra y 16,0 ml (19,5 g) de una mezcla de tolulendiisocianato-(2,4) y tolulendiiso cianato-(2,6) (80,20) (0,112 moles).

25 A continuación el recipiente de reacción se calienta con agitación hasta reflujo débil del disolvente, durante

26-12-74.

30 minutos. Durante este tiempo la temperatura de reacción es de aproximadamente 65°C.

5 Después se añade gota a gota, en un intervalo de 10 minutos, la solución de 6,5 g de N-metil-dietanolamina (0,0546 moles) en 20 ml de acetona anhidra, y a continuación se calienta de nuevo, de forma que se mantenga constante el reflujo moderado.

10 Después de un tiempo de reacción de 60 minutos, el contenido de NCO ha disminuido por debajo de 1,5%, y se ha formado una solución del poliuretano, moderadamente viscosa, transparente, que se diluye por adición de 160 ml de acetona técnica.

15 Para la formación de sal se añaden luego, en un intervalo de unos 5 minutos, 27,3 ml de ácido clorhídrico 2 normal. Después de ello, la sal está en parte en forma coloidal y en parte como precipitado blanco, que se lleva a disolución vertiendo, en un intervalo de 15 minutos, 140 ml de agua, - con mantenimiento de una temperatura del contenido del matraz de aproximadamente 50°C.

20 La solución transparente formada se libera de la acetona por destilación en vacío.

Resulta una solución del ionómero de poliuretano al 20 por ciento en peso, débilmente opalescente, y ligeramente coloreada de amarillo.

25 Por medio de una nueva separación de agua por destila-

26-12-74.

ción, se puede elevar la concentración. Con 32% en peso, la solución del polímero fluye aún fácilmente.

Ejemplo 2

5 Se trabaja como en el ejemplo 1, pero se emplean 6,0 g en lugar de 6,5 g de N-metildietanolamina y, para la formación de sal, 25,2 ml de ácido clorhídrico 2 normal. La solución de poliuretano no se diluye más con acetona, antes de la adición del ácido clorhídrico. Adición de agua según el ejemplo 1.

10 Se forma una emulsión con centelleo azulado, con un tamaño medio de partículas de 0,5 - 1 μ m.

Ejemplo 3

15 Se trabaja como en el ejemplo 2, con la diferencia de que el producto con cadena alargada se seca en una etapa intermedia, mediante secado por atomización. El producto secado en una etapa intermedia tiene un punto de fusión de aproximadamente 93°C.

20 Para la transformación en un compuesto de amonio, el producto secado en una etapa intermedia se suspende en agua y acto seguido se añade lentamente el ácido clorhídrico.

Ejemplo 4

25 Procedimiento según el ejemplo 1, pero la reacción entre monoestearato de glicerina y toluilendiisocianato se cataliza por 3% de la cantidad total de N-metildieta

26-12-74.

nolamina, que se deduce en el alargamiento de la cadena.

Se forma un producto como en el ejemplo 1.

Ejemplo 5

- 5 Procedimiento según el ejemplo 1, pero inmediatamente después de la disolución del monoestearato de glicerina y del tolulendiisocianato, sin ninguna reacción previa de estos componentes catalizada por adición de compuestos organoestánnicos, aminas terciarias, o sustancias
- 10 con un efecto similar, se añade gota a gota la solución acetónica de la N-metildietanolamina. El tiempo de reacción es de 2 horas. La dispersión del ionómero es débilmente turbia.

Ejemplo 6

- 15 Se disponen previamente 19,5 g de monoestearato de glicerina y se calientan hasta fusión. Después se añaden, gota a gota, 16 ml de tolulendiisocianato, de forma que la temperatura no sobrepase de 75°C. Después de terminada la reacción exotérmica se agita aún durante 20
- 20 minutos a 75°C. Después se lleva a disolución la masa fundida por adición de 50 ml de acetona anhidra. La reacción posterior con N-metildietanolamina, la formación de sal y la dispersión según el ejemplo 1.

Ejemplo 7

- 25 Procedimiento según el ejemplo 1, pero en lugar de 6,5 g

26-12-74.

de N-metildietanolamina se emplean 8,0 g de N-butildietanolamina. Se forma una dispersión opalescente, finamente dividida.

Ejemplo 8

- 5 Procedimiento según el ejemplo 1, pero en lugar de 19,5 g de toluilendiisocianato se emplean 29,4 g de bis-(4-isocianatociclohexil)-metano.

Se obtiene una solución ligeramente opalescente.

Ejemplo 9

- 10 Procedimiento según el ejemplo 1, pero la neutralización del nitrógeno terciario se realiza sólo hasta un 80%, por reducción de la cantidad de ácido clorhídrico a 21,9 ml.

Se forma una emulsión estable, finamente dividida.

- 15 Ejemplo 10

Procedimiento según el ejemplo 1, pero con intercambio del monoestearato de glicerina por 19,5 g de N,N-di- α -hidroxietil-estearilamina.

Ejemplo 11

- 20 Procedimiento según el ejemplo 1, pero con intercambio del monoestearato de glicerina por 15,6 g de 1,2-dihidroxioctadecano.

Se forma una dispersión ligeramente opalescente, débilmente amarilla.

24

26-12-74.

Ejemplo 12

Procedimiento según el ejemplo 1 hasta la reacción con N-metildietanolamina inclusive.

5 Por adición de 0,86 g de sulfato de dimetilo y otros 30 minutos de reacción a reflujo, se realiza hasta un 25% en moles una cuaternarización del nitrógeno terciario. Después de dilución con 160 ml de acetona técnica se añaden, gota a gota, 20,4 ml de ácido clorhídrico 2-N y se dispersa a continuación según el ejemplo 1.

10 Como producto final se forma una emulsión estable, finamente dividida, con centros fuertemente catiónicos.

Ejemplo 13

15 En una pila holandesa se encola en la masa, de modo conocido en sí una sustancia fibrosa celulósica para la preparación de papel. Para ello se toman como componentes de sustancia 70% de celulosa de abeto, blanqueada, y 30% de celulosa de haya, blanqueada.

20 Además se añade 1% de agente de encolado, preparado según el ejemplo 2. El encolado en la masa se realiza en un caso sin la adición de un agente de retención, y después con adición de 0,3% de un agente de retención comercial (poliamidamina). El peso por unidad de superficie de los papeles obtenidos de este modo es de 70 g/m². Como comparación, se llevan a cabo en condiciones por lo demás iguales, los encolados en la masa con el empleo de

25
26-12-74.

un agente de encolado catiónico comercial, a base de copolímeros de anhídrido de ácido maleico-estireno modificados.

En los papeles obtenidos se mide el grado de encolado, el índice Cobb con agua y el índice Cobb con solución de carbonato sódico al 10%. Los resultados están reunidos en la siguiente tabla.

Tabla 1

	Poliuretano pre parado según el ejemplo 2	Producto comer- cial
10		
	Grado de encolado (segundos)	
	sin agente de retención	458 140
	con 0,3% de agente de retención	833 190
	Índice Cobb (agua)	
15	sin agente de retención	27 28
	con 0,3% de agente de retención	23 27
	Índice Cobb (solución de carbonato sódico al 10%)	
	sin agente de retención	20 22
20	con 0,3% de agente de retención	19 20

Ejemplo 14

Un papel bruto no encolado, con un peso por unidad de superficie de 80 g/m², se trata en la prensa de encolado con un baño de tratamiento de encolado, que contiene 10% de fécula de patata degradada oxidativamente y 0,25%,

25
26-12-74.

como material seco, de agente de encolado, preparado según el ejemplo 2. El papel absorbe en la prensa de encolado 1,85% de sustancia seca, referido al peso de papel.

5 En condiciones por lo demás iguales, se lleva a cabo el encolado superficial con empleo de un agente de encolado catiónico comercial, a base de copolímeros de anhídrido de ácido maleico-estireno modificados. Los valores medidos en el papel están indicados en la tabla 2.

10

Tabla 2

	Producto comercial	Dispersión de poliuretano según el ejemplo 2
Grado de encolado (Hercules, seg).	310	1590
15 Índice Cobb (agua)		
1 minuto	26	19

Ejemplo 15

20 En condiciones por lo demás iguales a las del ejemplo 14, se lleva a cabo un encolado superficial, con la diferencia de que el baño de tratamiento de encolado contiene sólo 5% de almidón y 0,3%, como material seco, de agente de encolado. En la prensa de encolado el papel absorbe 1,8% de sustancia seca. Las propiedades medidas en el papel están reunidas en la tabla 3.

25

26-12-74.

Tabla 3

		Producto comer- cial	Dispersión de poliuretano se- gún el ejemplo 2
	Grado de encolado (segundos)	120	4920
5	Indice Cobb (agua)		
	1 minuto	37	19
	Indice Cobb (solución de carbo- nato de sodio al 10%)		
	1 minuto	27	15

10

Ejemplo 16

En condiciones por lo demás iguales a las del ejemplo 15, se lleva a cabo un encolado superficial con la diferencia de que se emplean 0,2 y 0,3%, como material seco, de agente de encolado según el ejemplo 1. Las propiedades medidas en el papel están reunidas en la tabla 4.

15

Tabla 4

		0,2%, como ma- terial seco, de producto comercial	0,2%, como ma- terial seco, de dispersión de poliuretano según el ejem- plo 1
5	Grado de encolado (segundos)	218	2136
	Indice Cobb (agua)		
	1 minuto	47	21
	Indice Cobb (solución de carbonato de sodio al 10%)		
10	1 minuto	40	17
		0,3%, como ma- terial seco, de producto comercial	0,3%, como mate- rial seco, de dispersión de po- liuretano según el ejemplo 1
	Grado de encolado (segundos)	312	2602
15	Indice Cobb (agua)		
	1 minuto	33	19
	Indice Cobb (solución de carbonato de sodio al 10%)		
	1 minuto	30	16
20	<u>Ejemplo 17</u>		

En una pila holandesa se encola en la masa, de modo co-
necido en sí, una sustancia fibrosa celulósica para la
preparación de papel. Para ello, como componentes de sus-
tancia, se muelen hasta un grado de molienda de 402 SR,

25
26-12-74.

75% de celulosa de abeto al sulfito, blanqueada, 15% de celulosa de abedul al sulfato, blanqueada, y 10% de celulosa de pino al sulfato, blanqueada. Además se añaden 1%, como material seco, de agente de encolado, preparado según el ejemplo 1.

El peso por unidad de superficie de los papeles preparados a partir de ello fue de 45 g/m².

Los resultados de los ensayos están reunidos en la tabla 5.

10 Tabla 5

Indice Cobb (agua)

1 minuto 14

Indice Cobb

(solución de carbonato de sodio

15 al 10%)

1 minuto 13

Ejemplo 18

20 Un papel bruto no encolado con un peso por unidad de superficie de 80 g/m², se trata en la prensa de encolado con un baño de tratamiento de encolado que contiene sólo 0,50%, como material seco, de agente de encolado, preparado según el ejemplo 1.

Los valores medidos en el papel están reunidos en la tabla 6.

25
26.12.74.

Tabla 6

		0,5%, como ma terial seco, de producto comercial	0,5%, como material seco, de dispersión de poliuretano se gún el ejemplo 1
	Indice Cobb (agua)		
5	1 minuto	21	15
	Indice Cobb (solución de carbonato de sodio al 10%)		
	1 minuto	21	16

Ejemplo 19

10

Un papel bruto no encolado, con un peso por unidad de su
perficie de 80 g/m²; se trata en la prensa de encolado
con un baño de tratamiento de encolado que contiene 5%
de almidón y 0,3%, como material seco, de agente de enco
lado, preparado según el ejemplo 11.

15

Los valores medidos en el papel están reunidos en la ta
bla 7.

Tabla 7

		Producto comercial	Dispersión de po- liuretano según el ejemplo 11
20	Grado de encolado (segun- dos)	300	1250
	Indice Cobb (agua)		
24	1 minuto	24	17

26-12-74.

Ejemplo 20

En condiciones por lo demás iguales a las del ejemplo 15, se lleva a cabo un encolado superficial con la diferencia de que se emplean 0,1, 0,2 y 0,3%, como material se

5

co, de agente de encolado según el ejemplo 12. Las propiedades medidas en el papel están reunidas en la tabla 8.

Tabla 8

	0,1%, como ma terial seco, de producto comercial	0,1%, como material seco, de dispersión de poliuretano según el ejemplo 12
10		
Grado de encolado (se gundos)	55	420
Indice Cobb (agua)		
15		
1 minuto	92	90
	0,2%, como ma terial seco, de producto comercial	0,2%, como material seco, de dispersión de poliuretano según el ejemplo 12
Grado de encolado (se- gundos)	260	1840
20		
Indice Cobb (agua)		
1 minuto	35	24
	0,3%, como ma terial seco, de producto comercial	0,3%, como material seco, de dispersión de poliuretano según el ejemplo 12
25		
Grado de encolado (se- gundos)	305	3250
Indice Cobb (agua)		
27		
1 minuto	30	21

26-12-74.

Ejemplo 21

En condiciones por lo demás iguales a las del ejemplo 14, se lleva a cabo un encolado superficial, con la diferencia de que el baño de tratamiento de encolado contiene 5% de almidón y 0,3% de agente de encolado. En este caso, la dispersión de poliuretano - como se describe en el ejemplo 1 - se compara con un producto que fue preparado según la DOS 1 595 602.

Los resultados están reunidos en la tabla 9.

10

Tabla 9

	Producto se gún la DOS 1 595 602, ejemplo 8	Dispersión de po- liuretano según el ejemplo 1
Grado de encolado (segundos)	229	1850
15 Índice Cobb (agua)		
1 minuto	70	19

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 5 de Enero de 1974, bajo el No P 24 00 490.8-44, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

26-12-74.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 5 1ª.- Procedimiento para la preparación de poliuretanos catiónicos, destinados principalmente para el encolado de papel, caracterizado porque un compuesto dihidroxilado alifático monómero, que tiene un sustituyente alifático con por lo menos 10 átomos de carbono,
- 10 se hace reaccionar con un poliisocianato, para formar un aducto previo que tiene grupos terminales NCO, el aducto previo resultante se somete a un alargamiento de cadena con un diol monómero alifático, que contiene nitrógeno terciario, y el producto con la cadena alargada
- 15 se transforma en un compuesto de amonio, o el aducto previo se somete a un alargamiento de cadena con un diol alifático monómero correspondiente, que existe ya como compuesto de amonio.

19

2ª.- Procedimiento según la reivindica-

26-12-74.

ción 1^a, caracterizado porque se emplean compuestos dihidroxilados alifáticos monómeros sustituidos, en los que los dos grupos hidroxilos están unidos entre sí por como máximo 7 átomos en la cadena alifática.

5 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a-2^a, caracterizado porque se emplean compuestos dihidroxilados alifáticos sustituidos monómeros, que tienen un sustituyente alifático con por lo menos 16 átomos de carbono.

10 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a-3^a, caracterizado porque, como compuesto dihidroxilado alifático sustituido monómero se emplea un monoéster glicérico de un ácido graso.

15 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque se emplea monoestearato de glicerina.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque se emplea monoéster glicérico de ácido behénico.

20 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque, como compuesto dihidroxilado alifático sustituido monómero, se emplea N-estearil-dietanolamina.

25 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque, como compuesto dihidroxilado alifático sustituido monómero, se emplea N-estearil-dietanolamina.
26-12-74.

lado alifático sustituido monómero, se emplean 1,2-dihidroxioctadecano o 1,4-dihidroxioctadecano.

5 9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 8^a, caracterizado porque, para la formación del compuesto de amonio, se emplea cloruro de hidrógeno.

10 10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado porque, como diol alifático que contiene nitrógeno terciario, se emplea N-metildietanolamina.

11^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado porque, como diol alifático que contiene nitrógeno terciario, se emplea 1,2-propanodiol-3-dimetilamina.

15 12^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 11^a, caracterizado porque para la transformación en el compuesto de amonio, se emplea un producto con la cadena alargada, sometido a un secado intermedio.

20 13^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 12^a, caracterizado porque la preparación de los poliuretanos catiónicos se lleva a cabo en un disolvente.

25 14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13^a, caracterizado porque, como disolvente, se em-
26-12-74.

plea acetona.

15ª.- Procedimiento para la preparación
de poliuretanos catiónicos.

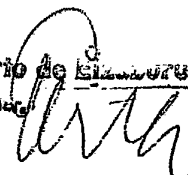
5 Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y ocho
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 3 ENE. 1975
P. A.

Alberio de Elvuru
For Research



26-12-74.

G.D.S.