

10/14/30401

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 125-Sp.

3. COPIA

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS  
BLOQUEADOS SOLUBLES O DISPERSABLES EN AGUA.

Int. Cl. C07C: B05D

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,  
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República  
Federal Alemana.

-----

La presente invención se refiere a un procedimien-  
to para la obtención de poliisocianatos bloqueados, solubles  
o bien dispersables en agua, a los compuestos que se obtie-  
nen según este procedimiento así como a su empleo para la  
5 obtención de estructuras laminares.

Las dispersiones de poliuretano, de poliuretanos de alto peso molecular, ya se conocen desde hace tiempo y tienen cada vez más importancia económico-industrial, ya que permiten la aplicación libre de problemas de los poliuretanos a partir de medio acuoso. [Angew. Makromolekulare Chemie, 26 (1972), páginas 85 - 106; Angew. Chemie, 82 (1970), páginas 53 - 90; Adv. in Urethane Science and Technology, volumen 2, 109 (1973)]. Al secar se evapora exclusivamente el agua, por lo que tales sistemas formadores de películas o de láminas son destacadamente compatibles con el medio ambiente. Generalmente se trata en las dispersiones de poliuretano tradicionales de macromoléculas dispersadas, a las que durante la síntesis de los polímeros se les incorporaron componentes hidrófilos, grupos iónicos o segmentos de óxido polietilénico no iónicos de efecto dispersador en agua.

Hasta ahora no se conocen soluciones o bien dispersiones estables de poliisocianatos bloqueados de bajo peso molecular a emplear para la fabricación de poliuretanos. Sería de considerable interés industrial tener a disposición soluciones o bien dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados de bajo peso molecular, ya que tales soluciones o bien dispersiones acuosas se ofrecerían prácticamente para todas las posibilidades de empleo, para las cuales, hasta ahora, se empleaban soluciones de poliisocianatos bloqueados en disolventes orgánicos. En combinación con compuestos solubles o bien dispersables en agua con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, las soluciones o bien dispersiones acuosas de los poliisocianatos bloqueados se podrían emplear especialmente para la fabricación de recubrimientos, láminas e impregnaciones. Al emplear como aditivos

tales soluciones o dispersiones de poliisocianatos bloqueados en las dispersiones acuosas de poliuretano se podrían regular sus propiedades, tales como, por ejemplo, el grado de esponjamiento, la resistencia a la humedad o la estabilidad a los productos químicos de las estructuras laminares obtenidas de ellos y sometidas a un tratamiento térmico.

Mediante la presente invención se indica ahora una posibilidad para la obtención de poliisocianatos bloqueados, solubles o bien dispersables en agua. Las soluciones o bien dispersiones de los nuevos poliisocianatos bloqueados en agua son totalmente estables durante un período de tiempo de, como mínimo, 3 meses.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de poliisocianatos bloqueados, solubles o bien dispersables en agua, que se caracteriza porque un 50 - 99,8 % de los grupos isocianato de un poliisocianato orgánico se transforma, mediante la reacción en sí conocida con un agente bloqueador, en un poliisocianato parcialmente bloqueado y, a continuación, el poliisocianato parcialmente bloqueado, así obtenido, se hace reaccionar con un compuesto que contenga, como mínimo, un átomo de hidrógeno reactivo con respecto a los grupos isocianato y, como mínimo, una agrupación hidrófila que provoque la solubilidad o bien dispersabilidad del producto de reacción en agua, o, como mínimo, un grupo transformable en una agrupación hidrófila de éstas, transformándose en el caso mencionado en último lugar, una vez efectuada la reacción de adición de isocianato, el grupo transformable en una agrupación hidrófila en una agrupación hidrófila.

Objeto de la presente invención son también los

poliisocianatos bloqueados que se obtienen según este procedimiento.

Objeto de la invención es, finalmente, también el empleo de los poliisocianatos bloqueados, solubles o bien dispersables en agua, que se obtienen según este procedimiento, en forma de su solución o bien dispersión acuosa en combinación con soluciones o bien dispersiones acuosas de compuestos orgánicos conteniendo, como mínimo, dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, en caso dado bajo empleo simultáneo de ulteriores agentes auxiliares y aditivos para la obtención de estructuras laminares, mediante recubrimiento de sustratos adecuados con las soluciones o bien dispersiones acuosas combinadas, eliminación del agua y reticulación térmica simultánea o a continuación del recubrimiento así obtenido.

El hecho de que los poliisocianatos bloqueados, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, formen soluciones o bien dispersiones estables en agua, resulta sorprendente debido a que en los poliisocianatos bloqueados con agentes de bloqueo, tales como, por ejemplo, malonato de dietilo o acetoacetato de etilo, hubiese sido de esperar de que no fuesen estables en medio acuoso, sino que, más bien, en el transcurso del tiempo hubiesen reaccionado con el agua bajo liberación del agente de bloqueo y bajo disociación simultánea de dióxido de carbono a poliúreas.

Sorprendentemente esto no es el caso. Más bien, presentan las soluciones o bien dispersiones de los productos del procedimiento de la presente invención una excelente estabilidad al almacenamiento.

Para el procedimiento de la presente invención son

adecuados todos los poliisocianatos orgánicos arbitrarios.

Preferentemente se emplean poliisocianatos di- a tetrafuncio-  
nales con un peso molecular inferior a 800, conteniendo grupos  
isocianato ligados en forma alifática y/o cicloalifática.

5 Poliisocianatos a emplear con especial preferencia en el pro-  
cedimiento de la presente invención son tris-(isocianato-  
hexil)-biuret, en caso dado en mezcla con sus homólogos supe-  
riores, tal y como se obtienen, por ejemplo, según las ense-  
ñanzas de la publicación alemana DOS 2 308 015, o las mezclas  
10 de poliisocianato que llevan grupos N-formilúrea, tal y como  
se obtienen según las enseñanzas de la solicitud de patente  
alemana P 24 37 130.0. Para el procedimiento de la presente  
invención son, asimismo, muy adecuados, por ejemplo, los pro-  
ductos de reacción de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isociana-  
15 tometilciclohexano con cantidades en defecto de polioles de  
bajo peso molecular, tales como, especialmente, trimetilolpro-  
pano.

Para el procedimiento de la presente invención son,  
asimismo, preferentemente adecuados los correspondientes pro-  
20 ductos de reacción de hexametildisocianato con cantidades  
en defecto de polioles de bajo peso molecular, tal como, es-  
pecialmente, trimetilolpropano. Tales poliisocianatos, que  
contienen grupos uretano, se obtienen, por lo general, hacien-  
do reaccionar el poliol de bajo peso molecular con un alto  
25 exceso de diisocianato, después de lo cual el diisocianato  
sin reaccionar se retira, por ejemplo, destilativamente. Para  
el procedimiento de la presente invención son, además, adecua-  
dos la bis-(6-isocianatohexil)-uretdiona o los poliisociana-  
tos que llevan grupos isocianurato obtenibles por trimeriza-  
30 ción de hexametildisocianato, en caso dado en mezcla con

2,4-diisocianatotolueno.

Además de estos poliisocianatos a emplear con preferencia entran en consideración, para el procedimiento de la presente invención, también otros poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos arbitrarios, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefken en Liebigs Annalen der Chemie 562, páginas 75-136, tales como, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilen diisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,2-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-2-isocianatometil-ciclopentano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilen-diisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilen-diisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftalin-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación, y las mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

Agentes de bloqueo adecuados, para el procedimiento de la presente invención, son, especialmente, los compuestos con, preferentemente, un grupo reactivo con respecto a los grupos isocianato, que, con isocianatos orgánicos a más de 50°C, preferentemente entre 60 y 100°C, forman una reacción de adición y cuyos productos de adición, así obtenidos, en mezcla con polioles no volátiles, que llevan grupos hidroxilo

primarios, a temperaturas entre 100 y 200°C, reaccionan bajo liberación del agente de bloqueo con los poliésteres no volátiles bajo formación de uretano. Tales agentes de bloqueo adecuados son, por ejemplo, los alcoholes secundarios o terciarios, tales como isopropanol o terc.butanol, los compuestos C-H-ácidos, tales como, por ejemplo, malonato de dialquilo, acetilacetona, acetoacetato de alquilo, oximas, tales como, por ejemplo, formaldoxima, acetaldoxima, metiletilcetonoxima, ciclohexanonoxima, acetofenonoxima, benzofenonoxima o dietilglioixima, lactamas, tales como, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactama,  $\delta$ -valerolactama,  $\gamma$ -butirolactama, fenoles, tales como fenol, o-metilfenol, N-alquilamidas, tales como, por ejemplo, N-metilacetamida, imidas, tales como ftalimida, imidazol o bisulfitos alcalinos. Preferentemente se emplean, en el procedimiento de la presente invención, compuestos C-H-ácidos, especialmente los compuestos que contienen grupos metileno activados, tales como, por ejemplo, malonato de dialquilo con grupos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, especialmente malonato de dietilo, acetoacetato de alquilo con un resto C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, especialmente acetoacetato de etilo o acetilacetona.

Compuestos con, como mínimo, un átomo de hidrógeno reactivo con respecto a los grupos isocianato y, como mínimo, con una agrupación hidrófila o bien, como mínimo, una agrupación transformable en una agrupación hidrófila, son, por ejemplo:

1.- Los ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos con un peso molecular inferior a 300, los ácidos aminocarboxílicos alifáticos o aromáticos con grupos amino primarios o secundarios, con un peso molecular inferior a 300, los ácidos hidroxisulfónicos alifáticos, con un peso molecular inferior a 300, o los ácidos aminosulfónicos alifáticos o aromáticos con grupos ami

no primarios o secundarios, con un peso molecular inferior a 300, o bien las sales alcalinas, especialmente las sales sódicas o potásicas de estos ácidos. Con preferencia se emplean aquellos representantes de los compuestos mencionados, que  
5 presentan un grupo reactivo con respecto a los grupos isocianato y uno ó dos grupos ácido o salinos; no considerándose los grupos ácido mencionados en primera aproximación como "grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato" debido a su inercia con respecto a dichos grupos isocianato. El  
10 empleo de las sales alcalinas de los compuestos mencionados tiene preferencia sobre el empleo de los ácidos libres en el procedimiento de la presente invención. En el caso de emplear los ácidos libres, se efectúa la transformación de los grupos ácidos, una vez efectuada la reacción de adición de isocianato,  
15 a los correspondientes grupos salinos mediante ulterior neutralización, por ejemplo, mediante hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico, carbonato potásico, bicarbonato sódico o bicarbonato potásico o también fases orgánicas, tales como, por ejemplo, trietilamina. Ejemplos de tales compuestos adecuados, en caso dado a emplear en forma de sus sales, son taurina, N-metiltaurina, N-butiltaurina, ácido 6-aminocaprónico, glicina, N-metilglicina, ácido sulfanílico, ornitina, lisina, ácido 4-aminobutírico,  $\beta$ -alanina, los productos de adición 1,1 de sultonas, tales como propansultona o butansultona con diaminas, tales como etilendiamina, hidrazina o  
20 hexametilendiamina, ácido 6-hidroxicaprónico, ácido dimetilol propiónico, ácido 4-hidroxi-butansulfónico o ácido 4-amino-benzóico.

2. Una amina terciaria que lleva un grupo hidroxilo alifáticamente enlazado, con un peso molecular inferior a 300, tal como, por ejemplo, N,N-dimetiletanolamina, N,N-diethylpropanol-

30

amina o N,N-dimetilpropanolamina. Los átomos de nitrógeno terciarios de estos compuestos se transforman, en el procedimiento de la presente invención, en los correspondientes grupos amonio, sólo una vez efectuada la reacción de adición de isocianato mediante la reacción, en sí conocida, con un ácido, tal como, por ejemplo, ácido clorhídrico o bien de un agente de alquilación, tal como, por ejemplo, ioduro metílico, sulfato dimetílico o bromuro etílico.

3. Los monohidroxi polialquilénos con el margen de peso molecular entre 500 y 5000, tal y como se obtienen, en forma en sí conocida, por alcoxilación de moléculas iniciadoras monofuncionales, tal como, por ejemplo, de alcoholes monovalentes, tal como metanol, etanol, propanol o butanol, y cuya cadena de óxido polialquilénico está constituida en un 50 - 100 % de unidades de óxido etilénico y que, además de unidades de óxido etilénico, presentan, con preferencia, exclusivamente unidades de óxido propilénico. Tienen especial preferencia los correspondientes óxidos polietilénicos puros con un grupo hidroxilo en posición final.

Para la realización del procedimiento de la presente invención se procede preferentemente como sigue:

El poliisocianato de partida se hace reaccionar con una cantidad tal de agente bloqueador a más de 50°C, preferentemente 60 - 100°C, que corresponda a una proporción entre grupos NCO y grupos NCO reactivos de 1 : 0,5 a 1 : 0,998, preferentemente 1 : 0,85 a 1 : 0,95. Sin embargo, en principio, también es posible emplear un exceso de agente bloqueador y parar la reacción de bloqueo mediante enfriamiento a temperatura ambiente al alcanzarse el grado de bloqueo deseado de un 50 - 99,8 %, preferentemente un 85 - 95 %, de los

grupos isocianato originalmente presentes. En un caso de éstos se retira el agente de bloqueo en exceso, por lo general destilativamente, después de efectuada la reacción del isocianato parcialmente bloqueado con los componentes hidrófilos.

5 En primera aproximación se puede partir de que también los agentes de bloqueo con grupos metileno activados, a emplear en el procedimiento de la presente invención, representan agentes de bloqueo monofuncionales. La reacción de bloqueo se efectúa generalmente bajo ausencia de un disolvente. Según  
10 la clase del agente de bloqueo se recomienda el empleo simultáneo de un catalizador. Al emplear alcoholes como agentes de bloqueo se recomienda el empleo de un catalizador de metal, tal como, por ejemplo, dilaurato dibutílico de estaño; al emplear el agente de bloqueo a utilizar con preferencia  
15 con grupo metileno activados, se recomienda el empleo de catalizadores básicos, tales como, por ejemplo, diazabicyclooctano, trietilamina, alcoholatos alcalinos o fenolatos alcalinos, tales como, por ejemplo, fenolato sódico. Los catalizadores se emplean en cantidades de un 0,05 - 0,5 % en peso, referido al preparado de reacción total.  
20

Los grupos isocianato libres, aún existentes después de la reacción de bloqueo, se hacen reaccionar en una segunda etapa de reacción con los componentes hidrófilos. La cantidad de los componentes hidrófilos se selecciona aquí, preferentemente,  
25 de manera que por grupo isocianato aún existente esté disponible, como mínimo, un grupo NCO reactivo de los componentes hidrófilos. La reacción del poliisocianato parcialmente bloqueado con los componentes hidrófilos se puede efectuar en presencia o también bajo ausencia de disolventes. Preferentemente se emplean aquí disolventes ilimitadamente miscibles  
30

con agua, con un margen de ebullición entre 40 y 90°C, tales como, por ejemplo, acetona o metiletilcetona. En una forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se reúnen, por ejemplo, las soluciones del poliisocianato parcialmente bloqueado y del componente de reacción que lleva la agrupación hidrófila, a temperatura ambiente o temperatura moderadamente elevada, el componente hidrófilo puede agregarse también en sustancia a la solución del poliisocianato parcialmente bloqueado, y mantener, hasta terminar la reacción de adición, en una temperatura moderadamente elevada, por ejemplo, dentro del margen entre 20 y 90°C. Una vez efectuada la reacción se puede obtener el producto del procedimiento en sustancia, bien por separación por destilación del disolvente y, en caso dado, del agente de bloqueo sin reaccionar existente, o también se puede transformar en una dispersión acuosa, en caso de que sea innecesario una eliminación de agente de bloqueo en exceso, mediante introducción y agitación de la solución en agua y ulterior separación por destilación del disolvente.

En otra forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se reúne el poliisocianato parcialmente bloqueado, presente en solución orgánica, con una solución acuosa de los componentes de reacción hidrófilos y calentando hasta terminar la reacción de adición a unos 20 - 90°C. En caso de que en esta forma de ejecución sea innecesaria la eliminación de agente de bloqueo en exceso, se obtiene, por separación por destilación del disolvente, directamente, una solución o bien dispersión acuosa del producto del procedimiento de la presente invención. En caso de que, sin embargo, sea necesaria una eliminación de agente de bloqueo sin reaccionar, se recomienda separar por destilación el agua, el di-

solvente orgánico y el agente de bloqueo en exceso en vacío, recoger el producto del procedimiento de la presente invención, presente como residuo, de nuevo, en un disolvente adecuado, tal como, por ejemplo, acetona y transformar esta solución acetónica, como anteriormente descrito, después agregar agua y separar por destilación la acetona, en la dispersión o bien solución acuosa. En esta forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se utilizan, preferentemente, grupos amino primarios y/o secundarios como componentes de reacción hidrófilos que llevan grupos NCO reactivos.

En una ulterior forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se puede trabajar también sin disolventes, especialmente al emplear los componentes hidrófilos mencionados más arriba bajo 3. En este modo de trabajo libre de disolvente se reúne el componente hidrófilo mencionado bajo 3., a temperatura moderadamente elevada (por ejemplo, 30 - 70°C), en sustancia con el poliisocianato parcialmente bloqueado y se deja reaccionar. A continuación se efectúa, para la transformación del producto de procedimiento obtenido en una solución o bien dispersión acuosa, la reunión de la masa de reacción con la cantidad de agua deseada.

Las formas de ejecución, mencionadas como ejemplo del procedimiento de la presente invención, se refieren al empleo de reactantes hidrófilos, que ya llevan la agrupación hidrófila antes de su reacción con el poliisocianato parcialmente bloqueado. En el caso de emplear los hidroxí- o bien aminoácidos arriba mencionados, se efectúa su transformación a la forma salina, preferentemente mediante adición de las bases arriba mencionadas como ejemplo al sistema acuoso o también, al emplear aminas orgánicas, tales como, por ejemplo,

trietilamina, también por neutralización de los grupos ácido en fase orgánica. Los compuestos que llevan grupos amino terciarios, mencionados más arriba bajo 2), se pueden emplear especialmente en la forma de ejecución del procedimiento de la presente invención mencionada en primer lugar. La transformación de los átomos del aminonitrógeno terciario en los iones amonio se efectúa, bien por cuaternización en fase disolvente o mediante adición de ácidos adecuados al sistema acuoso.

Los productos del procedimiento de la presente invención representan, como ya se ha expuesto, compuestos solubles o dispersables en agua. La cuestión de si los productos del procedimiento de la presente invención en agua se presentan en forma de una solución o, más bien, en forma de una dispersión, depende, en primer lugar, de la intensidad de la agitación al transformar la fase orgánica en la fase acuosa o bien en la reunión de la solución orgánica del poliisocianato parcialmente bloqueado con los reactantes hidrófilos presentes en la solución acuosa. En principio, también es posible modificar el procedimiento de la presente invención, de manera que después de efectuado el bloqueo parcial de los grupos isocianato del poliisocianato de partida, una parte de los grupos isocianato libres que quedan se hace reaccionar con un reactante hidrófilo de la clase mencionada más arriba bajo 3), mientras el resto de grupos isocianato libres que quedan se hace reaccionar con un componente iónico o bien un componente transformable en un componente iónico, de la clase mencionada bajo 1) ó 2).

La presencia de un disolvente orgánico en la reacción del poliisocianato parcialmente bloqueado con el compo-

nente hidrófilo o bien en la transformación de los productos del procedimiento de la presente invención en su solución o bien dispersión acuosa, no es necesario, en caso de que el polisisocianato parcialmente bloqueado o bien el producto del procedimiento de la presente invención, esté presente en consistencia líquida.

En la transformación de los productos del procedimiento de la presente invención, en su solución o bien dispersión acuosa, se emplean cantidades de agua, de manera que las soluciones o bien dispersiones presenten un contenido en sólidos de un 30 - 70 % en peso.

Las soluciones o bien dispersiones de los productos del procedimiento de la presente invención se pueden elaborar en combinación con reactantes adecuados, tales como, por ejemplo, las conocidas dispersiones acuosas de poliuretano o también dispersiones de poliacrilato con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, o también en combinación con poliaminas de bajo peso molecular, disueltas en agua, como agentes de recubrimiento reticulables bajo calor, elaborables a partir de fase acuosa. También es posible emplear las soluciones o bien dispersiones acuosas de los productos del procedimiento de la presente invención sin la adición de un ulterior reactante, por ejemplo, para la impregnación de sustratos que llevan átomos de hidrógeno reactivos con respecto a grupos isocianato.

También puede ser ventajoso mezclar con las dispersiones compuestos de carbonilo reactivos, compuestos de N-metilol, de bajo peso molecular, precondensados de aminoplastos y fenoplastos y transformar, de esta manera, los agentes de bloqueo disociados en componentes de alto peso molecular, que

no perturben o plastifiquen la constitución de la película, y de esta manera lograr un aumento del grado de reticulación.

5 Para ello se emplea preferentemente formaldehído, dimetilolúrea, trimetilolmelamina, hexametilolmelamina, melaminas metiloladas eterizadas y bis-alcóximetil-úrea.

10 En el proceso de calentamiento se evapora primeramente el agua y, después de haberse alcanzado la temperatura de rediseociación del poliisocianato bloqueado, comienza la reacción de reticulación. De esta manera se obtienen películas y recubrimientos libres de pegajosidad, que se pueden emplear en los más distintos terrenos de aplicación.

Los ejemplos a continuación explican formas de ejecución preferentes de la invención, sin por ello limitarla.

#### Ejemplo 1

15 En una copa de agitador de 3 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubería para la alimentación de gas, se introducen 294,7 g (2,27 moles) de acetoacetato de etilo. A temperatura ambiente se agregan 0,69 g de fenolato sódico y se disuelve mediante  
20 agitación. En la solución protegida con nitrógeno se vierten 400 g de hexametilendiisocianato biuretizado (23,8 % en peso,  $\text{NCO} \hat{=} 2,267$  equivalentes de NCO). Se forma una reacción exotérmica, que lleva la temperatura de reacción desde 25°C a unos 90°C. Esta temperatura se mantiene durante un período  
25 de tiempo de una hora. Se enfría a temperatura ambiente y se agregan 100 cc de acetona. La determinación titrimétrica de los grupos NCO libres aún existentes da un valor de un 1,5 % en peso de NCO  $\hat{=} 0,277$  equivalentes de NCO, referido al peso total. A esta solución se gotean 121,5 g de una solución al  
30 36,7 % de sal sódica del ácido N-metil-aminoetansulfónico en

agua (1 m equivalente de NH = 0,438 g de solución). Se presenta una reacción débilmente exotérmica. Se sigue agitando durante 2 horas a 50°C. El disolvente acetona y el acetoacetato de etilo sin reaccionar se retiran por destilación. Inicialmente, bajo vacío a la trompa de agua durante 2 horas, después, durante 6 horas al vacío de la bomba de aceite. La temperatura del baño no deberá sobrepasar aquí los 70°C. El residuo altamente viscoso se disuelve entonces, de nuevo, en 200 cc de acetona y agitando con alta velocidad se agrega 1 litro de agua. La acetona se retira a continuación, de nuevo, al vacío de la trompa de agua.

La dispersión obtenida es estable al almacenamiento durante más de 3 meses.

#### Ejemplo 2

Una copa de 3 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubería de introducción de gas, se alimenta con 288 g (1,8 moles) de malonato de dietilo. El aparato se protege con nitrógeno y se disuelven 235 g de fenolato sódico en el éster malónico. A temperatura ambiente se le agregan, a la solución, 300 g de hexametilendiisocianato biuretizado (23,8 % en peso de NCO = 1,7 equivalentes de NCO). Terminada la reacción exotérmica ha subido la temperatura a 75°C. Se calienta a 90°C y se sigue agitando durante 2 horas a esta temperatura. Se enfría entonces a temperatura ambiente y, después de introducir y agitar 100 cc de acetona, se efectúa una determinación del contenido en NCO. Esta suministra 0,55 % en peso de NCO = 90 m - equivalentes de NCO, referido al peso total. A esta solución se gotean 39,6 g de una solución al 36,7 % de sal sódica del ácido N-metilaminoetansulfónico en agua (1 m-equivalente de NH = 0,438

g de solución) y se sigue agitando aún durante 2 horas a 50°C. El exceso en éster malónico sin reaccionar y la acetona se retiran por destilación como descrito en el ejemplo 1. El residuo se disuelve en 200 cc de acetona, y a continuación se introduce y agita 1 litro de agua. La acetona se retira de la dispersión a continuación por destilación.

### Ejemplo 3

En un aparato de 3 litros de capacidad, dotado de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubería para la introducción de gas, se disuelven, bajo nitrógeno, 3 g de fenolato sódico en 366 g de malonato de dietilo (2,29 moles). A esta solución se gotean 400 g de hexametildisocianato biuretizado (24 % en peso de NCO  $\hat{=}$  2,29 equivalentes de NCO). Terminada la reacción exotérmica se sigue agitando durante 20 minutos a 90°C y después de enfriar a temperatura ambiente se introducen y agitan 250 cc de acetona. 960 g de esta solución, con un contenido determinado por titración de un 0,85 % en peso de NCO ( $\hat{=}$  0,194 equivalentes de NCO) se mezclan a continuación con 100 g de un alcohol de óxido polietilénico iniciado con n-butanol del peso molecular 2000 ( $\hat{=}$  0,05 equivalentes de OH) y, después de agregar 0,1 g de dilaurato dibutílico de estaño, se agita durante 3 horas a 60°C. El contenido en NCO disminuye así a 0,277 % en peso de NCO. 942 g de esta solución, con 0,277 % en peso de NCO  $\hat{=}$  0,085 equivalentes de NCO, se mezclan a continuación con 32,5 g de una solución al 42,1 % de sal sódica del ácido N-metilaminoetanosulfónico en agua (1 m-equivalente de NH = 0,373 g de solución) y se agita durante 2 horas a 50°C. A continuación se retiran la acetona y el malonato de dietilo en exceso, por destilación como descrito bajo 1. El residuo viscoso se disuelve en 200 cc de aceto-

na y después se introduce y agita 1 litro de agua de levatita. Después de separar la acetona por destilación se obtiene la dispersión estable al almacenamiento del isocianato bloqueado.

5 Ejemplo 4

En un aparato de 3 litros de capacidad, dotado de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubería para la introducción de gas, se disuelven, bajo nitrógeno, 2 g de fenolato sódico en 244,8 g (1,53 moles) de malonato de dietilo. A esta solución se le agregan 300 g de hexametilendiisocianato biuretizado (23,8 % en peso de NCO  $\hat{=}$  1,70 equivalentes de NCO). Terminada la reacción exotérmica se sigue agitando durante 15 minutos a 90°C y, después de enfriar a temperatura ambiente, se efectúa una titración del NCO. El valor titrado de 0,97 % en peso de NCO corresponde a 0,126 equivalentes de NCO, referido al peso total. En el producto de reacción se introducen y agitan 100 cc de acetona y, a continuación, se gotean 48,2 g de una solución acuosa al 42,1 % de sal sódica de ácido N-metilaminoetanosulfónico (1 m-equivalente de NH = 0,3824 g). Se sigue agitando durante 2 horas a 50°C y, después, se introduce y agita 1 litro de agua de levatita. La acetona se retira de nuevo por destilación. Queda una dispersión acuosa estable al almacenamiento del poliisocianato bloqueado.

25 Ejemplo 5

En una copa de 3 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubo introductor de gas, se disuelven, bajo nitrógeno, 2 g de fenolato sódico en 190,4 g (1,19 moles) de malonato de dietilo. A es-

ta solución se le agregan 300 g de hexametilendiisocianato biuretizado (23,8 % en peso de NCO = 1,7 equivalentes de NCO). Terminada la reacción exotérmica se agita durante 6 horas a 90°C. La titración de NCO suministra, después, un valor de 1,88 % en peso = 0,22 equivalentes de NCO, referido al peso total. Después de haber introducido y agitado 150 cc de acetona se agrega una solución acuosa al 42,1 % de la sal sódica del ácido N-metilaminoetanosulfónico (1 m-equivalente de NH = 0,3824 g de solución) y se sigue agitando durante 2 horas a 50°C. En esta solución se introduce, bajo agitación, 1 litro de agua de levatita, se retira la acetona por destilación bajo vacío a la trompa de agua y se obtiene así una dispersión acuosa estable al almacenamiento del poliisocianato bloqueado.

15 Ejemplo 6

En una copa de 3 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubería de alimentación de gas, se disuelven, bajo nitrógeno, 2,2 g de fenolato sódico en 237,8 g (1,49 moles) de malonato de dietilo. A esta solución se le agregan 300 g de un hexametilendiisocianato biuretizado, conteniendo grupos N-formil-úrea (23,1 % en peso de NCO  $\hat{=}$  1,65 equivalentes de NCO). Terminada la reacción exotérmica se calienta a 90°C y se sigue agitando durante 10 minutos. Mediante titración se determina, después de enfriar, un valor NCO de 0,5 % en peso  $\hat{=}$  0,064 equivalentes de NCO, referido al peso total. Después, se introducen y agitan 100 cc de acetona y se agregan 24,48 g de una solución acuosa al 42,1 % de sal sódica del ácido N-metil-aminoetano-sulfónico (1 m-equivalente de NH = 0,3824 g de solución). Se agita durante 2 horas a 50°C, a continuación se introduce y

agita 1 litro de agua de levatita y la acetona se retira por destilación. Se obtiene una dispersión acuosa estable al almacenamiento del isocianato bloqueado.

Ejemplo 7

5                    En una copa de 3 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubería de alimentación de gas, se disuelven, bajo nitrógeno, 2,2 g de fenolato sódico en 244,8 g de malonato de dietilo (1,53 moles). Bajo nitrógeno se le agregan a esta solución 300 g de  
10 hexametildisocianato biuretizado (23,8 % en peso de NCO = 1,7 equivalentes de NCO). Terminada la reacción exotérmica se sigue agitando durante 30 minutos a 90°C. Mediante titración se determina, después de enfriar, un valor NCO de 1,18 % en peso = 0,153 equivalentes de NCO, referido al peso total.  
15 En el preparado se introducen y agitan 100 cc de acetona y, a continuación, 60,4 g de una solución acuosa al 28,1 % de la sal sódica del ácido N-metilaminoacético (1 m-equivalente de NH = 0,395 g de solución). Se sigue agitando durante 2 horas a 50°C y a continuación se introduce, bajo alto número de  
20 revoluciones del agitador, 1 litro de agua de levatita. Después de separar la acetona por destilación se obtiene una dispersión acuosa estable al almacenamiento.

Ejemplo 8

25                    En una copa de 3 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubería de alimentación de gas, se introducen y agitan, bajo nitrógeno, 177,4 g de caprolactama (1,57 moles) en 300 g de hexametildisocianato biuretizado, conteniendo grupos N-formil-úrea (23,1 % en peso de NCO  $\hat{=}$  1,65 equivalentes de NCO). Después,

se calienta a  $110^{\circ}\text{C}$  y se agita durante 4 horas a esta temperatura. La determinación del NCO suministra entonces un valor de 1,16 % en peso de NCO  $\hat{=}$  0,132 equivalentes de NCO, referido al peso total. Después de agregar 200 cc de acetona se gótean  
5 50,5 g de una solución acuosa al 42,1 % de la sal sódica del ácido N-metilaminoetanosulfónico (1 m-equivalente de NH = 0,3824 g de solución) y se sigue agitando durante 2 horas a  $50^{\circ}\text{C}$ . A continuación se introduce y agita 1 litro de agua de levatita y la acetona se separa por destilación. Queda la  
10 dispersión terminada estable al almacenamiento.

#### Ejemplo 9

En una copa de 3 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubería de alimentación de gas, se disuelven, bajo nitrógeno, 2,2 g de  
15 fenolato sódico en 326,9 g de malonato de dietilo (2,04 moles). En la solución se vierten 400 g de hexametilendiisocianato biuretizado (23,8 % en peso de NCO  $\hat{=}$  2,27 equivalentes de NCO). Terminada la reacción exotérmica se sigue agitando durante 15 minutos a  $90^{\circ}\text{C}$ . La determinación del índice NCO  
20 da un valor de 1,3 % en peso de NCO = 0,226 equivalentes de NCO, referido al peso total. En el preparado se introducen y agitan 200 cc de acetona, a continuación se agregan 452 g de un alcohol de óxido polietilénico iniciado con n-butanol (peso molecular: 2000  $\curvearrowright$  2 g  $\hat{=}$  1 m-equivalente de OH). Se ca-  
25 taliza con 0,5 g de dilaurato dibutílico de estaño y se agita durante 5 horas a  $60^{\circ}\text{C}$ . Después de esto no se aprecia ninguna banda de NCO en el espectro infrarrojo. Se introducen y agitan 1,5 litros de agua de levatita y, después de separar la acetona por destilación, se obtiene una dispersión acuosa  
30 estable al almacenamiento del poliisocianato bloqueado.

Ejemplo 10 (ejemplo de aplicación)

La dispersión obtenida según el ejemplo 9 se aplica con un pincel sobre una placa de vidrio libre de grasa. La placa de vidrio se calienta a continuación durante 30 minutos a 80°C y, durante 60 minutos, a 125°C y se obtiene una película, libre de pegajosidad, de excelente transparencia.

Ejemplo 11 (ejemplo de aplicación)

En 100 g de la dispersión obtenida según el ejemplo 4 (contenido en NCO oculto: 0,99 equivalentes de NCO por litro) se introduce y agita una solución de 11,9 g de 1,1-bis-(4-aminociclohexil)-propano en 100 g de agua. De la mezcla se aplica con brocha una película delgada sobre una placa de vidrio libre de grasa y se calienta durante 30 minutos a 80°C y durante 1 hora a 120°C en el armario secador. Se obtiene una película transparente, libre de pegajosidad, con excelentes propiedades.

Ejemplo 12

En una copa de 3 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador y tubería para la alimentación de gas, se disuelven, bajo nitrógeno, 3 g de fenolato sódico en 367,4 g de malonato de dietilo (2,29 moles). Bajo nitrógeno se le agregan a esta solución 450 g de hexametilendiisocianato biuretizado (23,8 % en peso de NCO = 2,55 equivalentes de NCO). Terminada la reacción exotérmica se sigue agitando durante 10 minutos a 90°C. Por titración se determina, después de enfriar, un valor NCO de un 3,6 % en peso = 0,685 equivalentes de NCO, referido al peso total. En el preparado se introducen y agitan 480 g de un alcohol de óxido polietilénico iniciado con n-butanol (peso molecular: 700, 0,7 g  $\hat{=}$  1 m-equ

valente de OH). Se cataliza con 0,5 g de dilaurato dibutílico de estaño y se agita aún durante 5 horas a 60°C. En el espectro infrarrojo no se aprecia entonces ninguna banda de NCO. En la masa caliente agitable se introduce y agita, a continuación, 1 litro de agua de levatita. Se obtiene una solución clara, transparente del poliisocianato bloqueado.

#### Ejemplo 13

En una copa de 3 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador y tubería de introducción de gas, se reúnen, bajo nitrógeno, 173 g de caprolactama (1,53 moles) y 300 g de hexametildisocianato biuretizado (23,8 % en peso de NCO = 1,7 equivalentes de NCO) y se agita durante 4 horas a 90°C. La titración de NCO, a continuación, da un valor de 2,4 % en peso de NCO = 0,27 equivalentes de NCO. Después se introducen y agitan 270 g de un alcohol de óxido polietilénico iniciado con n-butanol (peso molecular: 1000  $1 \text{ g} \hat{=} 1 \text{ m-equivalente de OH}$ ). Se cataliza con 0,5 g de dilaurato de dibutilo de estaño y se agita durante 2 horas a 90°C. Después de este tiempo ya no se aprecia ninguna banda NCO en el espectro infrarrojo. A 55°C se agita la masa agitable, caliente, con 1 litro de agua de levatita y se obtiene un latex estable de la caprolactama del poliisocianato bloqueado.

#### Ejemplo 14

En una copa de 3 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador y tubería para la alimentación de gas, se disuelven, bajo nitrógeno, 2 g de fenolato sódico en 245 g de éster malónico (1,53 moles). Bajo nitrógeno se le agregan a esta solución 300 g de hexametildisocianato biuretizado (23,8 % en peso de NCO = 1,7 equivalentes de NCO). Terminada la reacción exotérmica se sigue agitando durante

30 minutos a 90°C. Mediante titración se determina, después de enfriar, un valor NCO de 1,4 % en peso = 0,182 equivalentes de NCO, referido al peso total. En el preparado se introducen y agitan 182 g de un alcohol de óxido polietilénico iniciado con n-butanol (peso molecular: 1000 1 g  $\hat{=}$  1 equivalente de OH). Se cataliza con 0,5 g de dilaurato dibutílico de estaño y se agita durante 5 horas a 60°C. En la masa agitable aún caliente se introduce y agita 1 litro de agua de levadura. Se obtiene un latex estable al almacenamiento del poliisocianato bloqueado.

#### Ejemplo 15

En una copa de 3 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubería de alimentación de gas, se mezclan 400 g de hexametildisocianato biuretizado (23,6 % en peso de NCO = 2,25 equivalentes de NCO) con 229 g (2,05 moles) de  $\epsilon$ -caprolactama y se agita, bajo nitrógeno, durante 5 horas a 90°C. La determinación del índice NCO da, después de esto, un valor de 1,6 % en peso de NCO = 0,24 equivalentes de NCO, referido al peso total. A la fusión se le agregan entonces 16,1 g (0,12 moles) de ácido dimetilolpropiónico y 0,5 cc de dilaurato dibutílico de estaño. Después de 4 horas a 100°C ya no se aprecia ninguna banda de NCO en el espectro infrarrojo. Bajo agitación se gotean, a continuación, en la fusión calentada a 100°C 800 cc de agua, en la que se han disuelto 10,7 g (0,12 moles) de dimetilamino-etanol. Se obtiene una dispersión acuosa estable al almacenamiento del poliisocianato bloqueado.

#### Ejemplo 16

En una copa de 2 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubería de

alimentación de gas, se mezclan 235 g de un isofocondisocianato modificado con trimetilolpropano (34,8 % en peso de NCO= 1,95 equivalentes de NCO) y 203 g (1,8 moles) de  $\epsilon$ -caprolactama y se agita durante 4 horas a 100°C bajo nitrógeno. A continuación se agregan 157 g de un alcohol de óxido polietilénico iniciado con n-butanol (índice OH: 53,6). Se cataliza con 0,5 g de dilaurato dibutílico de estaño y se agita a 100°C hasta desaparecer la banda NCO en el espectro infrarrojo. En la fusión calentada a 100°C se gotean entonces 700 cc de agua y se obtiene una dispersión estable al almacenamiento del poliisocianato bloqueado.

#### Ejemplo 17

En una copa de 2 litros de capacidad, dotada de termómetro interior, agitador y embudo goteador, y que está cubierta con nitrógeno, se hacen reaccionar 300 g de un hexametilendiisocianato modificado con trimetilolpropano (TMP se hizo reaccionar con alto exceso en HDI en forma en sí conocida, después de lo cual se retiró en forma conocida el HDI en exceso en el evaporador de capa delgada; contenido NCO: 13,25 % en peso = 0,95 equivalentes de NCO) con 96,7 g (0,85 moles) de  $\epsilon$ -caprolactama y se agitó durante 4 horas a 20°C bajo nitrógeno. A continuación se agregaron 190,3 g de un alcohol de óxido polietilénico iniciado con n-butanol (índice OH: 28) y 0,3 cc de dilaurato dibutílico de estaño. Se agita a 90°C hasta que en el espectro infrarrojo no se aprecie ningún isocianato más. En la fusión que se puede agitar bien a 90°C se gotean entonces, bajo agitación, 600 cc de agua y se obtiene una dispersión acuosa estable al almacenamiento del poliisocianato bloqueado.

NOTA .-

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse  
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus  
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren  
10            su principio fundamental; también se hace constar que el in-  
vento corresponde a una solicitud de patente presentada en  
Alemania, bajo el número P 24 56 469.0, de fecha de 29 de no-  
viembre de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios  
15            que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo  
lo que constituye la esencia del referido invento y por lo  
que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,  
sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS BLO  
QUEADOS SOLUBLES O DISPERSABLES EN AGUA; caracterizándose por  
20            lo siguiente:

          1.- Procedimiento para la obtención de poliisocia-  
natos bloqueados, solubles o dispersables en agua, caracteri-  
zado porque 50 - 99,8 % de los grupos isocianato de un poliiso-  
cianato orgánico se transforman, por la reacción en sí conoci-  
20            da con un agente bloqueador, en un poliisocianato bloqueado  
y, a continuación, el poliisocianato parcialmente bloqueado,  
así obtenido, se hace reaccionar con un compuesto, que contie-  
ne, como mínimo, un átomo de hidrógeno reactivo con respecto  
a los grupos isocianato y, como mínimo, una agrupación hidró-  
25            fila que produzca la solubilidad o bien dispersabilidad del  
producto de reacción en agua, o, como mínimo, un grupo trans-  
formable en una agrupación hidrófila de éstas, transformándo-  
se en el último de los casos mencionados, una vez efectuada  
la reacción de adición de isocianato, el grupo transformable  
30            en la agrupación hidrófila en una agrupación hidrófila.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde la obtención del poliisocianato bloqueado, soluble o bien dispersable en agua, va junto con su disolución o bien dispersión en agua, caracterizado porque el compuesto, como mínimo, con un átomo de hidrógeno reactivo con respecto a los grupos isocianato y, como mínimo, una agrupación hidrófila, se hace reaccionar en forma de su solución acuosa con el poliisocianato parcialmente bloqueado.

3.- Procedimiento para la obtención de poliisocianatos bloqueados solubles o dispersables en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 NOV. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
Firmado: L. Gómez Acebo y Muñoz

