

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



|    |    |    |                       |    |    |
|----|----|----|-----------------------|----|----|
| 19 | ES | 11 | NUMERO                | 10 | AI |
|    |    | 21 | <b>447068</b>         |    |    |
|    |    | 22 | FECHA DE PRESENTACION |    |    |
|    |    |    | 15 ABR. 1976          |    |    |

PATENTE DE INVENCION

|    |               |    |         |    |          |
|----|---------------|----|---------|----|----------|
| 30 | PRIORIDADES:  | 32 | FECHA   | 33 | PAIS     |
| 31 | NUMERO        |    |         |    |          |
|    | P 25 16 979.3 |    | 17.4.75 |    | Alemania |

|    |                     |    |                             |    |                                    |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|------------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA. |
|    |                     |    | C08J, C08K, wtc             |    |                                    |

|    |   |
|----|---|
| 64 | TITULO DE LA INVENCION  |
|    | PROCEDIMIENTO PARA LA COAGULACION DE UNA DISPERSION POLIMERA. |

|    |                           |
|----|---------------------------|
| 71 | SOLICITANTE (S)           |
|    | BAYER AKTIENGESELLSCHAFT. |

|  |  |
|--|--|
|  | DOMICILIO DEL SOLICITANTE                        |
|  | Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana. |

|    |  |
|----|--|
| 72 | INVENTOR (ES)                                      |
|    | Hermann Perrey,<br>Martin Matner y<br>Gustav Sinn. |

|    |              |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
|    |              |

|    |               |
|----|---------------|
| 74 | REPRESENTANTE |
|    | GOMEZ-ACEBO.  |

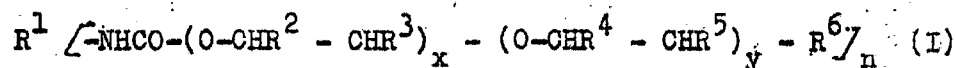
La invención se refiere a nuevos agentes termosensibilizadores para la coagulación de dispersiones polímeras, pudiéndose tratar de látices naturales o sintéticos o bien de dispersiones secundarias.

5 En la publicación alemana DAS 2.226.269 se describe una serie de agentes termosensibilizantes tales como, por ejemplo, polivinilalquiléteres, poliacetales hidrosolubles, polisiloxanos oxalquilados, sustancias catión-activas y  
10 aminas oxalquiladas. Sin embargo, estos compuestos tienen aún varias desventajas. Las propiedades desventajosas del polivinilalquiléter, de los poliacetales hidrosolubles, de los polisiloxanos oxalquilados así como de las sustancias  
15 catiónicas se exponen en la publicación alemana DAS 2.226.269, columna 1, líneas 35-53. El empleo de las aminas oxalquiladas descritas en dicha publicación está, sin embargo, también ampliamente limitado por la necesidad de tener que ajustar un valor pH específico.

El objeto de la presente invención es hallar agentes termosensibilizantes que no presenten dichas desventajas y que, al ser empleados a temperatura ambiente, den  
20 unos látices extraordinariamente estables que coagulen rápida y completamente a temperaturas más altas.

Los agentes sensibilizantes conteniendo grupos uretano específicos cumplen todos estos requerimientos.

25 La invención se refiere, por lo tanto, a agentes termosensibilizantes de fórmula general (I)



donde  $R^1$  significa un resto alquilo, cicloalquilo o arilo, en caso dado sustituido, tal y como queda después de elimi-

nar los grupos n-isocianato del correspondiente isocianato n-valente; n representa un número de 1 a 20;  $R^2$  a  $R^5$  significan, independientes entre sí, hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo, fenilo o clorometilo; x representa los números 1 a 100, y representa los números 0 a 50 y  $R^6$  significa O-arilo, O-aralquilo, O-alcarilo, O-CO-alquilo, O-CO-arilo; NH-CO-alquilo, NH-SO<sub>2</sub>-alquilo u O-alquilo.

Restos alquilo  $R^1$  adecuados son aquéllos que tienen 1 a 18 átomos de carbono. Restos cicloalquilo  $R^1$  adecuados son aquéllos que tienen 5 ó 6 átomos de carbono en el núcleo; restos arilo adecuados son los restos fenilo y naftilo pudiendo los restos mencionados contener, por ejemplo, restos uretano, úrea, uretdiona, biuret o ácido isocianúrico. Los restos arilo y los restos cicloalquilo pueden llevar preferentemente restos de  $C_1-C_4$ -alquilo o de cloro.

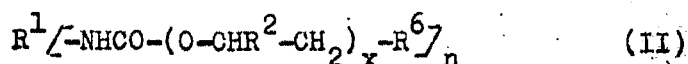
En la fórmula (I) antes mencionada n significa preferentemente 3 a 10, x significa preferentemente 5 a 50 e y significa preferentemente 0 a 20.

Restos -O-alquilo, -NHCO-alquilo, -NHSO<sub>2</sub>-alquilo y -OCO-alquilo como  $R^6$  son aquéllos con 1 a 30, preferentemente 8 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo.

Los restos arilo mencionados en relación con  $R^6$  son preferentemente restos fenilo y naftilo, que pueden estar sustituidos por  $C_1-C_4$ -alquilo, cloro,  $C_1-C_4$ -alcoxi, hidróxi y otros.

Restos  $R^6$  O-aralquilo u O-alcarilo adecuados tienen preferentemente 6 a 15 átomos de carbono en el resto alquilo.

Agentes termosensibilizantes de fórmula (I), a emplear con preferencia, corresponden a la fórmula (II)



5 donde R<sup>1</sup> significa un resto alquilo conteniendo uno o varios restos úrea y/o biuret o el resto cicloalquilo o arilo, en caso dado sustituido por grupos metilo, tal y como queda  
después de retirar grupos n-isocianato del correspondiente  
isocianato n-valente, n es un número entre 3 y 10; R<sup>2</sup> sig-  
nifica hidrógeno o metilo; x significa los números 5 a 50 y  
R<sup>6</sup> significa O-alquilo, O-CO-alquilo, en cada caso con 8 a  
10 20 átomos de carbono en el resto alquilo, u O-fenilalquilo  
con 6 a 15 átomos de carbono en el resto alquilo.

Los agentes termosensibilizantes según la presen-  
te invención son, en parte, conocidos por las patentes US  
2.695.913 y 2.946.767, o se pueden obtener por procesos con-  
vencionales conocidos por los expertos en la materia por  
15 reacción de compuestos libres o conteniendo grupos isocia-  
nato enmascarados con compuestos monohidroxi.

Compuestos adecuados conteniendo grupos isociana-  
to alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos comprenden:  
fenilisocianato, metilisocianato, ciclohexilisocianato,  
20 estearilisocianato, hexametilendiisocianato, ciclohexano-1,  
4-diisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato y las mez-  
clas de los mismos, isoforondiisocianato, (1-isocianatome-  
til-5-isocianato-1,3,3-trimetil-ciclohexano), forondiisocia-  
nato, (2,2,4 ó 2,4,4-trimetil-hexametilen-diisocianato-1,6),  
25 1,5-naftalendiisocianato, 1,3-ciclopentilen-diisocianato,  
m- y p-fenilen-diisocianato, 2,4,6-toluilentrisocianato,  
4,4',4"-trifenilmetan-triisocianato, 1,3- y 1,4-xililendiiso-  
cianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetan-diisocianato, 4,4'-  
difenil-metandiisocianato, 3,3'-dimetil-bifenilendiisociana-  
30 to, 4,4'-bifenilendiisocianato, durendiisocianato, 1-fenoxi-

2,4'-fenilendiisocianato, 1-terc.butil-2,4-fenilendiisocianato, metilen-bis-4,4'-ciclohexildiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilen-diisocianato y 4,4'-difeniléterdiisocianato.

5 Asimismo es posible emplear poliisocianatos de mayor peso molecular y, en caso dado, también de mayor funcionalidad, que se han obtenido de sustancias básicas de bajo peso molecular por reacción de polimerización a uretdionas o derivados de isocianurato. Por ejemplo, sea mencionada la uretdiona de 2 moles de 2,4-toluilendiisocianato  
10 y los productos de polimerización conteniendo anillos isocianurato de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato o hexametilen-diisocianato, un sistema conteniendo en promedio 2 anillos isocianurato en la molécula y formado de 5 moles de tolulendiisocianato, o un derivado correspondiente en promedio  
15 de 2 moles de toluilendiisocianato y 3 moles de hexametilen-diisocianato.

Según un ulterior método es posible obtener de di- o poliisocianatos mediante hidrólisis parcial a través de las etapas del ácido carbamídico y de la amina sistemas  
20 superiores enlazados con úrea o biuret, tal como, por ejemplo, un compuesto enlazado con biuret, que se ha formado de 3 moles de hexametilendiisocianato bajo adición de 1 mol de agua y disociación de 1 mol de dióxido de carbono.

Otras sustancias adecuadas conteniendo grupos isocianato se obtienen en la reacción de di- o polioles con  
25 isocianatos di- o polifuncionales, cuando la proporción molar entre el compuesto hidroxilado y el isocianato se selecciona, de manera que en los productos de reacción estadísticamente formados se mantengan siempre funciones NCO libres y  
30 no se sobrepase un peso molecular de 2000 hasta 3000.

Todos los di- y poliisocianatos arriba descritos se pueden hacer reaccionar de esta manera con di- y polioles, tales como, por ejemplo, mono- y polietilenglicol, propandioles, butandioles, neopentilglicol y otros pentandioles, adipol, hexandioles, ciclohexandioles, 1,4-dihidroxi-  
5 metilciclohexano, perhidro-bisfenol-A, glicerina, trimetilol-  
etano, trimetilolpropano y otros hexantrioles y pentaeritrita. Se da preferencia a las reacciones de di- y polioles con  
10 tolulendiisocianato, en los cuales por función OH reacciona un mol del diisocianato.

Sustancias conteniendo isocianato asimismo excelentemente adecuadas para la sintetización de los agentes termosensibilizantes de la presente invención se obtienen  
15 si di- y poliisocianatos, tales como hasta ahora descritos, siempre que estén puros así como también formados por reacciones de síntesis, se hacen reaccionar con compuestos monoalcohólicos, de manera que quede como mínimo un grupo isocianato por mol. Como monoalcoholes entran en consideración  
20 todos los alcoholes con 1 a 30 átomos de carbono. La funcionalidad de los isocianatos empleados es rebajada por este procedimiento, pero, sin embargo, se logra mediante esta reacción, al emplear alcoholes con más de 7 átomos de carbono, aumentar considerablemente la hidrofobia del resto  $R^1$ .

Como ya se ha mencionado, se pueden hacer reaccionar los compuestos que contienen los grupos isocianato en  
25 forma libre o también enmascarada. Para el enmascaramiento se emplean fenoles, amidas de ácido, especialmente caprolactama, oximas y compuestos enólicos.

Como compuestos monohidroxi, que por reacciones con  
30 las sustancias que contienen isocianato conducen a los agen-

tes termosensibilizantes de la presente invención se pueden emplear un gran número de compuestos. Aquí se trata de alcoxilatos de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, amidas de ácidos carboxílicos y sulfonamidas.

5            Como alcoholes son adecuados todos los compuestos hidroxil saturados o insaturados, alifáticos y cicloalifáticos así como aralifáticos con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente, sin embargo, con más de 8 átomos de carbono, que puros o en forma de mezclas se obtengan por reducción  
10 de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos, de aceites vegetales, tales como, por ejemplo, aceite de coco, aceite de cacahuete, aceite de palma, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de maíz o de aceite de ricino o de aceites o grasas animales, tales como, por ejemplo, aceite de pescado,  
15 aceite de ballena, sebo o grasa de cerdo o por oxosíntesis, el procedimiento según Ziegler o por oxidación de parafina. Como ejemplos son de mencionar los siguientes:  
1-octanol, isooctanol, 2-etil-1-hexanol, 2-etil-4-metil-pentanol-(1), 2,2-dimetil-1-hexanol, 1-nonanol, trimetil-1-  
20 hexanol (2,4,4, 3,5,5 y mezclas), 1-decanol, 1-dodecanol, iso-dodecanol, isotridecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, isohexadecanol, 1-octadecanol, isooctadecanol, 3,3,5-trimetil-ciclohexanol, 4-terc.butilciclohexanol, 2-hidroxicadalin,  
1,7,7-trimetilnorbornanol-(2), alcohol oleílico, alcohol eicosenílico, alcohol bencílico, 1- y 2-feniletanol y 3-fenil-1-propanol y 3-fenil-1-propanol.  
25

Entre los fenoles utilizables para la obtención de los alcoxilatos sean mencionados: fenol, los fenoles mono y polihalogenados, naftoles, 2- y 4-hidroxicadifenilo, 3-benceno-4-hidroxicadifenilo, los fenoles alquilados con 1 a 15  
30

átomos de carbono, tales como, por ejemplo, los cresoles, etilfenoles, preferentemente, sin embargo, los fenoles alquilados con 6 a 15 átomos de carbono, por ejemplo, isooctilfenol, nonilfenoles y dodecilfenoles.

5            Como ácidos alcoxilados, se pueden emplear ácidos carboxílicos alifáticos, saturados e insaturados, con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente, sin embargo, aquéllos con 10 a 22 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el ácido caprínico, laurínico, palmitínico, estearínico, 10    behénico, ricinólico, ricinénico, linólico o linolénico, o las mezclas de ácidos carboxílicos saturados y/o insaturados, alifáticos, que se obtienen en la oxidación de parafina y en la oxosíntesis, o bien por saponificación de grasas vegetales y animales. Además, para la alcoxilación se pueden 15    emplear ácidos carboxílicos cicloalifáticos y aromáticos, preferentemente con 10 a 22 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácido ciclohexancarboxílico, abietínico, ácido terc.butilbenzóico y ácido p-nonilbenzóico.

20           Como amidas de ácido alcoxilables se pueden emplear las amidas de ácido carboxílico o de los ácidos carboxílicos arriba descritos dentro del margen de átomos de carbono preferentes y alquilsulfonamidas conteniendo 8 a 30 átomos de carbono.

25           Para la obtención de los alcoxilatos se hacen reaccionar los compuestos a alcoxilar según procedimientos conocidos con óxidos alquilénicos. Como óxidos alquilénicos entran en consideración, por ejemplo, óxido etilénico, óxido propilénico, 1,2- y 2,3-epoxibutano, 2,3-epoxipentano, óxido 30    estirénico o epiclorohidrina, sin embargo, con preferencia, los dos mencionados en primer lugar. En la mayoría de

los casos se emplea sólo un óxido alquilénico, concretamente el óxido etilénico. Para aumentar la hidrofobia del compuesto monohidroxi es, sin embargo, a veces indicado propoxilar primeramente el compuesto alcoxilable y sólo entonces etoxilarle. El número de las unidades alcoxi existentes en el producto final corresponde a la suma de los números x e y. Además de la polimerización en bloque de los óxidos alquilénicos también es posible una polimerización mixta.

Los compuestos monohidroxi se hacen reaccionar con las sustancias que contienen isocianato en forma conocida por la literatura a los agentes termosensibilizantes de la presente invención. (Houben-Weyl, volumen 8, páginas 129 y siguientes y volumen 14/2, páginas 57 y siguientes). Para la obtención de productos reproducibles es importante que los compuestos monohidroxi se empleen siempre libres de agua. La reacción se puede realizar en disolventes inertes, tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, O-diclorobenceno, acetona y éster de ácido acético o, alternativamente, también libre de disolvente a temperaturas más bajas o también más elevadas, preferentemente dentro del margen de temperaturas entre 0°C y 140°C. Todos los catalizadores eficaces en la formación de uretano (véase Houben-Weyl, volumen 14, página 61), tales como, por ejemplo, piridina, metilpiridina, N,N'-dimetilpiperazina, N,N'-dimetilbencilamina o N,N'-endoetilenpiperazina pueden ser asimismo empleados. Con preferencia, se hacen reaccionar los compuestos monohidroxi con los isocianatos en proporción estequiométrica. Si bien es posible un exceso de compuesto monohidroxi, este procedimiento, por regla general, no aporta ninguna ventaja.

Como ya se ha mencionado, es posible obtener isocianatos de mayor peso molecular a partir de di- o poliisocianatos mediante reacción parcial con agua o con di- o polioles. Según un procedimiento preferente para la obtención de los agentes sensibilizantes según la presente invención se hacen reaccionar los di- o poliisocianatos primeramente con cantidades inferiores a la estequiométrica de los compuestos monohidroxi y después se ajusta a un mayor peso molecular por reacción con cantidades estequiométricas, referidas a los grupos isocianato que han quedado libres, de di- o polioles o agua. En el caso del agua se pueden emplear también cantidades superiores a las estequiométricas para la síntesis de productos de mayor peso molecular, ya que el ácido carbamídico que se forma con agua de los isocianatos se descarboxila espontáneamente y la amina primaria que se forma es considerablemente menos reactiva con respecto a los isocianatos que el agua. Así se pueden emplear preferentemente cantidades cuatro veces más grandes en agua que las estequiométricamente necesarias. Con este procedimiento, en el que, por lo tanto, primero se hacen reaccionar cantidades más reducidas de compuesto monohidroxi con el poliisocianato y después se ajustan a un mayor peso molecular en la forma descrita se logran proporciones de reacción de isocianato a diol, poliol o agua, en las cuales al proceder en forma inversa en la reacción de los di- y poliisocianatos con agua, los di- o polioles se transformarían en polímeros altamente reticulados insolubles.

Según el procedimiento de obtención arriba descrito se pueden obtener productos de los más distintos pesos moleculares. Sin embargo, se ha demostrado que los productos

con un óptimo de eficacia se encuentran dentro del margen de pesos moleculares superiores a 1000.

Los agentes termosensibilizantes no sólo son efectivos cuando se disuelven o bien son emulsionables en agua. Asimismo es posible hacer emulsionables o solubles en agua productos no solubles mediante la adición de emulsionantes tradicionales anión-cación activos o no ionógenos y hacerlos así utilizables en un latex de polímero acuoso. Las sustancias no solubles o sólo escasamente solubles se pueden, asimismo, hacer solubles a través de intermediarios disolventes de disolventes solubles en agua, por ejemplo, compuestos di- y monohidroxi inferiores, alifáticos, tales como metanol, etanol, isopropanol, mono-, di- y trietilenglicol, mono-, di- y trietilenglicolmonometil- y -etil-éter.

Látices sintéticos adecuados, que se pueden hacer sensibles al calor con las sustancias de la presente invención se obtienen por la polimerización de monómeros olefinicamente insaturados en emulsión acuosa. Como monómeros entran en consideración todos los compuestos olefinicamente insaturados, radicalmente polimerizables, por ejemplo, mono- y diolefinas, tales como etileno, propileno, butadieno, isopreno, 2-clorobutadieno-1,3, estireno, viniltolueno,  $\alpha$ -metilestireno, cloroestireno, ácido vinilsulfónico y divinilbenceno, los haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, ésteres de vinilo de cadena recta o ramificada de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como acetato, propionato, n-butirato, pivalato, laurato y estearato de vinilo, los viniléteres, tales como vinilmetil-, -etil-, -n-butil- y sec.butiléter, los ésteres del ácido acrílico y ácido metacrílico de mono- y polioles, tales como

acrilato y metacrilato de metilo, acrilato y metacrilato de etilo, acrilato y metacrilato de butilo, acrilato y metacrilato de hexilo, acrilato y metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato y metacrilato de n-decilo, metacrilato de n-dodecilo, acrilato y metacrilato de glicol, acrilato y metacrilato de butandiol-1,4, bis-acrilato y metacrilato de etilenglicol y trisacrilato y metacrilato de trimetilolpropano, los diésteres y semiésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como ésteres de di- y mono-metilo, -etilo, -butilo y -hexilo de ácido maléico, fumárico e itacóico, ácido di- y monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados, tales como ácido acrílico, metacrílico, crotonico, maléico, fumárico e itacóico, amidas, metilolamidas y alcoximetilamidas de estos ácidos di- y monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados, tales como acrilamida, metacrilamida, amida del ácido maléico, imida del ácido maléico, metilen-bis-acril- y -metacrilamida, N-metilolacril- y -metacrilamida, N-metoximetilacril- y -metacrilamida, compuestos alílicos, tales como ftalato dialílico y compuestos heterocíclicos, tales como N-vinilftalimida, N-vinilpirrolidona, y N-vinilimidazol. Los monómeros se pueden emplear solos o en combinación entre sí.

La polimerización de los monómeros de arriba se puede realizar en presencia de emulsionantes pudiéndose emplear los emulsionantes no iónicos o aniónicos usuales solos o en combinación entre sí. La cantidad total de emulsionante puede ascender aproximadamente entre un 0,1 hasta 10 % en peso, referido a los monómeros.

La polimerización en emulsión se puede iniciar con formadores de radicales, preferentemente con compuestos peróxido orgánicos, que se emplean en cantidades desde un 0,1

hasta 2 % en peso, referido a los monómeros. Según la combinación de monómeros se pueden emplear simultáneamente para reducir el peso molecular del polímero reducidas cantidades de reguladores, por ejemplo, mercaptanos, hidrocarburos halogenados. La polimerización en emulsión se puede realizar de dos maneras: se puede preparar la cantidad total de los monómeros y la mayor parte de la fase acuosa que contiene la mayor parte de los emulsionantes, iniciar la polimerización mediante adición del iniciador y en el transcurso de la polimerización agregar el resto de la fase acuosa en forma continua o por tandas. Asimismo es posible utilizar la técnica "alimentación de monómeros". Aquí se prepara sólo una parte de los monómeros y de la fase acuosa que contiene el emulsionante y después de iniciar la polimerización agregar el resto de los monómeros y de la fase acuosa en forma igualada o por tandas según la transformación. La parte de monómeros dosificada puede estar previamente emulsionada en la fase acuosa. Ambos procedimientos son conocidos.

Para la obtención de dispersiones de polímero termosensibles se mencionarán como ejemplo de los látices naturales, ante todo, los látices de caucho natural.

Como dispersiones secundarias entran en consideración, las dispersiones obtenidas bajo empleo de agentes de emulsión y de dispersión usuales de polímeros, tales como, por ejemplo, polietileno, poliisobutileno, poliamida a base de caprolactama así como a base de hexametilendiamina y ácido adípico.

Los látices que se pueden hacer sensibles al calor se pueden mezclar antes o durante la elaboración con

aditivos. Así, disociadores de ácido, que se agregan adicionalmente al agente sensibilizador, apoyan la capacidad de coagulación, ya que reducen la temperatura de coagulación. Otros aditivos son, por ejemplo, colorantes, pigmentos, materiales de carga, espesadores, electrolitos, protectores 5 contra el envejecimiento, resinas hidrosolubles o productos químicos de la vulcanización.

Los látices de polímero, que generalmente poseen un contenido en polímero de un 5 a 60 %, especialmente, sin embargo, un 20 a 50 % en peso, se hacen sensibles al calor mediante la adición de los compuestos descritos empleándose preferentemente cantidades desde un 0,01 hasta 10 % en peso, referido al polímero. Los látices así hechos sensibles al calor han demostrado ser muy estables a temperatura ambiente, especialmente también contra las influencias mecánicas. 10 El efecto de los agentes termosensibilizantes según la presente invención se puede aumentar más aún mediante la adición de amidas hidrosolubles del ácido carbónico, ácido tiocarbónico, de ácidos carboxílicos y tiocarboxílicos conteniendo 1 a 5 átomos de carbono, que están insustituídos en el nitrógeno o que pueden estar sustituidos, en caso dado, por uno o dos grupos alquilo conteniendo 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, úrea, tiourea y acetamida. Especialmente favorables son las mezclas de un 90 hasta 10 % en peso, 15 preferentemente 70 hasta 30 % en peso de los compuestos que contienen grupos uretano según la presente invención con un 10 a 90 % en peso, preferentemente un 30 a 70 % en peso de úrea, tiourea y/o acetamida, empleándose preferentemente la tiourea. 20

Además, el efecto de los agentes termosensibilizan- 30

tes según la presente invención se aumenta si se agrega ácido bórico. Con éste se obtienen unas mezclas especialmente eficaces, que se componen en un 95 hasta 40 % en peso, preferentemente en un 95 hasta 70 % en peso de los medios que  
5 contienen grupos uretano y de un 5 a 60 % en peso, preferentemente de un 5 a 30 % en peso de ácido bórico.

En una ulterior forma de aplicación se combinan los compuestos de la presente solicitud con agentes termosensibilizantes a base de polisiloxanos oxalquilados. Poli-  
10 siloxanos oxalquilados adecuados se describen en las publicaciones alemanas DAS 1.243.394 y 1.268.828 y DOS 1.494.037 y 2.005.974. Para la obtención de estos polisiloxanos oxalquilados se preparan primeramente por hidrólisis de mezclas de trimetilmonoclorosilano y monometildiclorosilano unos  
15 siloxanos lineales conteniendo grupos SiH con 3 a 20 átomos de Si. Después se añade al polisiloxano lineal alilglicidiléter y el polisiloxano obtenido, que contiene grupos poliepóxido se hace reaccionar, preferentemente bajo catálisis ácida, con monohidroxipoliéteres que se obtienen por alcoxi-  
20 lación de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoholes con óxido etilénico y/u óxido propilénico. Polisiloxanos oxalquilados asimismo adecuados se obtienen si monohidroxipoliéteres obtenidos por alcoxilación de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoholes con óxido etilénico y propilénico se hacen reaccionar primeramente con alilisocianato y los alil-  
25 uretanos obtenidos se añaden al polisiloxano lineal que contiene grupos SiH.

En las mezclas de los agentes termosensibilizantes de la presente invención con estos polisiloxanos oxalquilados se aprecia un efecto sinérgico.

30 Las mezclas termosensibilizantes empleadas con

preferencia se componen de un 90-30 % en peso, preferentemente un 90-60 % en peso de los compuestos que contienen grupos uretano según la presente invención y un 5-70 % en peso, preferentemente un 10-40 % en peso de polisiloxanos.

5 Las mezclas de latex hechas sensibles al calor según la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, para ligar vellones de fibras, que están constituidos de fibras sintéticas o naturales. Son ejemplos los vellones de algodón, celulosa, lana, poliamidas, poliésteres, poliacrilo-  
10 nitrilo, fibras de vidrio, lana mineral, lana de amianto o hilos de metal.

Mediante una coagulación por calor de la mezcla de latex posible después de la impregnación, se evita una migración del polímero durante el ulterior secado. Se obtiene así una distribución igualada del polímero sobre toda la  
15 sección del vellón. La invención se explica mediante los ejemplos siguientes:

#### Ejemplo 1

Obtención del agente termosensibilizante.

- 20 A) 198,7 g de un alcohol oleílico deshidratado, alcoxlado con 19 moles de óxido etilénico por mol, se calientan bajo reflujo durante 2 horas con 28,7 g de un trisocianato enlazado con biuret, obtenido en forma formal de 3 moles de hexametilendiisocianato mediante adición de 1 mol de agua  
25 bajo disociación de 1 mol de CO<sub>2</sub> (producto comercial Desmodur N, Bayer AG) en 300 cc de tolueno. Después se separa el tolueno por destilación se obtiene un producto blanco ceroso.
- B) 198 g de un nonilfenol deshidratado, alcoxlado con 20 moles de óxido etilénico por mol, se calientan bajo reflujo

durante 2 horas con 28,7 g de un trisocianato del ejemplo A) en 300 cc de tolueno. Después de la separación del disolvente por destilación se obtiene un producto blanco ceroso.

5 C) 113 g de un nonilfenol deshidratado, alcoxlado con 20 moles de óxido etilénico por mol, se calientan con 28,7 g de un trisocianato del ejemplo A) en 250 cc de tolueno durante 2 horas bajo reflujo. Después se agregan 4 cc de agua y se calienta nuevamente durante 1 hora bajo reflujo. Después de separar por destilación el tolueno se obtiene un  
10 producto de reacción muy viscoso, ligeramente amarillo.

D). 171,6 g de un nonilfenol deshidratado, alcoxlado con 20 moles de óxido etilénico por mol, y 0,74 g de glicol, se calientan con 28,7 g de un trisocianato del ejemplo A) en  
15 250 cc de tolueno durante 2 horas bajo reflujo. Después de separar el disolvente por destilación se aísla un producto de reacción muy viscoso, parcialmente cristalino, ligeramente amarillo.

E) 184,8 g de un nonilfenol deshidratado, alcoxlado con 30  
20 moles de óxido etilénico por mol, se calientan con 28,7 g de un trisocianato del ejemplo A) en 300 cc de tolueno durante 2 horas bajo reflujo. Después de separar el disolvente por destilación se obtiene un producto blanco ceroso.

F) 148,1 g de un alcohol oleílico deshidratado, alcoxlado  
25 con 50 moles de óxido etilénico por mol, se calientan con 14,3 g de un trisocianato del ejemplo A) en 250 cc de tolueno durante 2 horas bajo reflujo. Después se agregan 3 cc de agua y se calientan nuevamente durante 1 hora bajo reflujo. Después de separar el tolueno por destilación se obtiene  
30 un producto de reacción blanco, ceroso.

5 G) 220 g de un nonilfenol deshidratado, alcoxlado con 20 moles de óxido etilénico por mol, se calientan con 17,4 g de toluilendiisocianato en 300 cc de tolueno durante 2 horas bajo reflujo. Después de separar el disolvente por destilación se obtiene un producto amarillo, altamente viscoso, parcialmente cristalino.

10 H) 154 g de un nonilfenol deshidratado, alcoxlado con 20 moles de óxido etilénico por mol, se calientan con 17,4 g de toluilendiisocianato en 300 cc de tolueno durante 2 horas bajo reflujo. Después de separar el tolueno por destilación se obtiene un aceite amarillo oscuro, altamente viscoso, parcialmente cristalino.

15 I) 185 g de un nonilfenol deshidratado, alcoxlado con 30 moles de óxido etilénico por mol, se calientan con 10,4 g de toluilendiisocianato en 300 cc de tolueno durante 2 horas bajo reflujo. Después de separar por destilación el tolueno se aísla un producto amarillo oro, ceroso.

20 K) 176 g de un alcohol oleílico deshidratado, alcoxlado con 19 moles de óxido etilénico por mol, se calientan con 66,9 g de una solución al 50 % de un isocianato que se forma de 5 moles de toluilendiisocianato bajo formación de dos anillos isocianato, en 300 cc de tolueno durante 2 horas bajo reflujo. Después de separar el éster acético por destilación y el tolueno, queda un producto amarillo-oro, ceroso.

25 L) 165 g de un alcohol oleílico deshidratado, alcoxlado con 19 moles de óxido etilénico por mol, se calientan con 43,7 g de un triisocianato, formado de 3 moles de toluilendiisocianato y trimetilolpropano, en 300 cc de tolueno durante 2 horas bajo reflujo. Después de separar el disolvente  
30 por destilación se obtiene un producto ligeramente amarillo,

ceroso.

5 N) 162 g de un poliéter deshidratado, obtenido de 1 mol de butanol por etiloxilación con 21,2 moles de óxido etilénico y ulterior propoxilación con 10,6 moles de óxido propilénico, con un índice OH de 34,7, se reaccionan con 15,9 g del isocianato según el ejemplo A) durante 3 horas a 80-90°C. Después de enfriar se obtiene un aceite incoloro, ligeramente viscoso.

Ejemplo 2

10 A 210 g de una dispersión acuosa al 47 % de un copolímero de 62 partes de butadieno, 34 partes de acrilonitrilo y 4 partes de ácido metacrílico se agregan 70 g de una solución acuosa del agente termosensibilizante y 0,3 g de la sal sódica de un ácido C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-alquilsulfónico (merso-  
15 lato K 30) y se mide el punto de coagulación de la mezcla después de un período de reposo de 1/2 hora, después de 1 1/2 horas, después de 2 1/2 horas, después de 1 días y después de 7 días.

20 El punto de coagulación de la mezcla de latex se determina como sigue: Aproximadamente 10 g de la mezcla hecha termosensible se pesan en una copa de vidrio y se introduce en un baño maría con una temperatura constante de 80°C. Bajo agitación igualada de la mezcla con un termómetro se sigue el comportamiento de la coagulación y el aumento  
25 de la temperatura. Como punto de coagulación de la mezcla se indica la temperatura en la que se ha presentado una separación total y definitiva del polímero y de la fase acuosa.

Tabla

|    | Agente termo sensibilizador | Cantidades en peso de agente sensibilizador (g) | Coagulación |             |             | (°C) después de |        |
|----|-----------------------------|---|-------------|-------------|-------------|-----------------|--------|
|    |                             |   | 1/2 horas   | 1 1/2 horas | 2 1/2 horas | 1 día           | 7 días |
| 5  | A                           | 3,0   | 61          | 61          | 61          | 62              | 64     |
|    | B                           | 5,0   | 42          | 42          | 42          | 42              | 42     |
| 10 |                             | 4,0   | 46          | 46          | 47          | 47              | 47     |
|    |                             | 3,0   | 53          | 53          | 53          | 54              | 56     |
|    | C                           | 1,5   | 38          | 38          | 39          | 39              | 38     |
|    |                             | 1,0   | 42          | 42          | 43          | 43              | 43     |
|    | D                           | 3,0   | 47          | 47          | 47          | 47              | 47     |
| 15 | E                           | 3,0   | 56          | 56          | 56          | 56              | 56     |
|    | F                           | 3,0   | 57          | 57          | 57          | 58              | 56     |
|    | G                           | 3,0   | 64          | 63          | 63          | 64              | 61     |
|    | H                           | 3,0   | 57          | 57          | 57          | 58              | 57     |
|    | I                           | 3,0   | 59          | 61          | 61          | 61              | 61     |
| 20 | K                           | 3,0   | 48          | 48          | 48          | 48              | 45     |
|    | L                           | 3,0   | 54          | 54          | 54          | 54              | 57     |
|    | M                           | 3,0   | 46          | 45          | 45          | 44              | 43     |

Ejemplo 3

25 210,0 partes en peso de un latex al 47 % del copolímero compuesto de 62,0 % en peso de butadieno, 34,0 % en peso de acrilonitrilo y 4,0 % en peso de ácido metacrílico, 40,0 partes en peso de una pasta de vulcanización de 0,2 partes en peso de azufre coloidal, 0,2 partes en peso de N,N'-dietilditiocarbamato de zinc, 1,5 partes en peso de 30 mercaptobenzotiazol de zinc, 5,0 partes en peso de óxido de zinc, 5,0 partes en peso de dióxido de titanio, 28,1 partes en peso de una solución acuosa de un producto de

condensación de ácido naftalinsulfónico con formaldehído, 1,3 partes en peso del agente sensibilizante según el ejemplo C, 0,25 partes en peso de ácido bórico, 75,0 partes en peso de agua.

5 Los componentes mencionados se agitan conjuntamente y se determina el punto de coagulación de la mezcla de latex según el método descrito bajo el ejemplo 2. Ascende después de media hora a 39°C y se mantiene constante durante más de 7 días.

10 Ejemplo 4

Una mezcla sensible al calor tiene la siguiente composición: 200,0 partes en peso de un latex al 50 % del copolímero de 62 % en peso de butadieno, 36,0 % en peso de acrilonitrilo y 2,0 % en peso de ácido metacrílico, 40, 0 partes en peso de la pasta de vulcanización descrita en el ejemplo 1, 0,55 partes en peso del agente termosensibilizante según el ejemplo C, 0,03 partes en peso de un organopolisiloxano, 75,00 partes en peso de agua.

20 El punto de coagulación de la mezcla, medido según el método descrito en el ejemplo 2, se encuentra en 44°C y se mantiene constante durante varias semanas.

Ejemplo 5

25 Para la obtención de una mezcla de latex procesable termosensible se agitan conjuntamente los siguientes componentes:

250,0 partes en peso de un latex al 40 % del copolímero de 57,0 % en peso de butadieno, 36,0 % en peso de acrilonitrilo, 4,0 % en peso de metacrilamida, 1,0 % en peso de ácido

metacrílico y 2,0 % en peso de N-metilolacrilamida,  
10,0 partes en peso de una solución acuosa al 25 % de bencil-  
fenilfenol,  
0,7 partes en peso del agente termosensibilizante del ejem-  
5 plo C,  
0,15 partes en peso de ácido bórico,  
40,0 partes en peso de agua.

La mezcla de latex tiene un punto de coagulación  
de 48°C, que se mantiene constante durante varios días. La  
10 medición se efectuó también aquí bajo las condiciones des-  
critas en el ejemplo 2.

Ejemplo 6

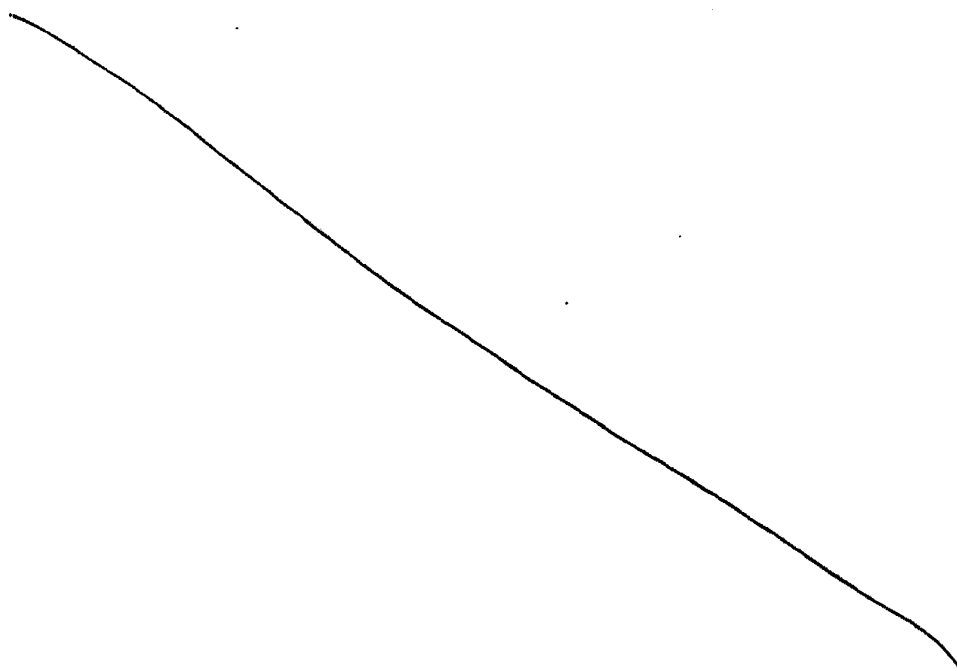
200,0 partes en peso de un latex al 50 % del co-  
polímero de 60,0 % en peso de butadieno, 34,0 % en peso de  
15 acrilonitrilo, 4,0 % en peso de ácido metacrílico y 2,0 %  
en peso de estireno se mezcla con 18,0 partes en peso de  
una pasta de vulcanización de la siguiente composición:  
2 partes en peso de 2-mercaptobenzotiazol,  
0,2 partes en peso de azufre coloidal,  
20 5,0 partes en peso de óxido de zinc,  
10,8 partes en peso de una solución acuosa al 5 % de un pro-  
ducto de condensación de ácido naftalinsulfónico con formal-  
dehído,  
3,7 partes en peso del agente termosensibilizante del ejem-  
25 plo C,  
3,7 partes en peso de tiourea,  
110,0 partes en peso de agua  
y el punto de coagulación se determina según el método des-  
crito en el ejemplo 2. La temperatura de coagulación que se  
30 mantiene constante durante varios días es de 44°C.

Ejemplo 7

5                   170,0 partes en peso de un latex al 58% de un  
                  polímero de 100% en peso de cloropreno, 30,0 partes en peso de  
                  una pasta de vulcanización de 7,5 partes en peso de óxido de  
                  zinc, 1,0 partes en peso de difeniltioúrea, 1,0 partes en peso  
                  de difenilguanidina, 20,5 partes en peso de una solución acuosa  
                  al 5% de un producto de condensación de ácido naftalinsul-  
                  fónico con formaldehído, 1,0 partes en peso del agente termosensi-  
                  bilizante del ejemplo C, 110,0 partes en peso de agua.

10                   Esta mezcla de latex hecha sensible al calor  
                  tiene una temperatura de coagulación de 61°C.

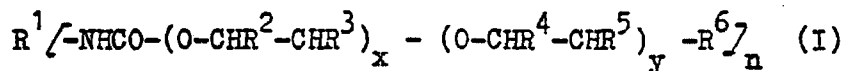
15                   Descrita suficientemente la naturaleza del in-  
                  vinto, así como la manera de realizarse en la práctica, debe  
                  hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas  
                  son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no  
                  alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

=====

5 1. Procedimiento para la coagulación de una dispersión polímera, caracterizado porque una dispersión de un polímero compuesto de un latex natural o sintético o de una dispersión secundaria se coagula con 0,01 a un 10% en peso con respecto al contenido en polímero de un agente termosensibilizante de fórmula I



10 donde R<sup>1</sup> significa un resto alquilo, cicloalquilo o arilo, en caso dado sustituido, tal y como queda después de retirar grupos n-isocianato de un isocianato n-valente correspondiente, n significa un número entre 1 y 20, R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup>, independientes entre sí, significan hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> - alquilo, fenilo o clorometilo, x significa un número entre 1 y 100, y representa un número entre 0 y 50, y R<sup>6</sup> significa O-arilo, O-aralquilo, O-alcarilo, O-CO-alquilo, O-CO-arilo, NH-CO- alquilo, NH-SO<sub>2</sub>-alquilo u O-alquilo, efectuándose dicha coagulación en presencia de una amida de ácido carbónico, ácido tiocarbónico, ácido carboxílico ó ácido tiocarboxílico, que pueden estar insustituidos en el átomo de nitrógeno o sustituido por C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> alquilo, ácido bórico y/o un polisiloxano oxalquilado.

20 2. Procedimiento para la coagulación de una dispersión polímera, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 6 JUN. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. M. V. ...

Dr. F. Fernández J. Suárez Díaz

