



ESPAÑA

449238 (1) ES (1) (2) (3) AI
FECHA DE PRESENTACION
25 JUN. 1976

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 28 212.6	25.6.75	República Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS POLIHIDROXILICOS.		
(71) SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
Peter Müller, Kuno Wagner, Richard Müller.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de compuestos polihidroxicos, dispersables en agua, a los compuestos que se obtienen según este procedimiento así como a su empleo.

5 Las dispersiones estables en agua de compuestos polihidroxicos modificados, que en forma sin modificar no sean dispersables en agua, no son hasta ahora conocidos.

Por otra parte, sería de interés considerable el tener a mano los compuestos polihidroxicos en sí conocidos, de alto peso molecular, de la química de los poliuretanos, que, por lo general, son insolubles y no dispersables en agua, en una forma dispersable en agua, ya que tales dispersiones acuosas abrirían prácticamente todas las posibilidades de empleo, para las cuales hasta ahora se habían de emplear soluciones de compuestos polihidroxicos en disolventes orgánicos. En combinación con polio-
15 cianatos bloqueados podrían emplearse las dispersiones acuosas especialmente para la obtención de recubrimientos, láminas e impregnaciones. Al secar se evaporaría exclusivamente agua, razón por la que tales sistemas formadores de películas y
20 láminas serían destacadamente compatibles con el medio ambiente.

También en los procesos de espumación, en los cuales de todas maneras se emplea agua como agente de propulsión, podrían las dispersiones acuosas de los compuestos polihidroxicos como aditivo a los polioles usualmente líquidos influenciar
25 muy considerablemente las propiedades de las espumas endurecidas.

Mediante la presente invención se señala ahora un camino hacia nuevos compuestos polihidroxicos modificados, que
30 se diferencian por una tal dispersabilidad en agua de los

compuestos polihidroxílicos sin modificar correspondientes.
Las dispersiones acuosas descritas a continuación de los nuevos
compuestos polihidroxílicos modificados según la presente inven-
ción en agua son totalmente estables durante un período de
5 tiempo de como mínimo 3 meses.

Objeto de la presente invención es un procedimiento
para la obtención de compuestos polihidroxílicos solubles o
dispersables en agua, que se caracteriza porque un 0,08 - 50 %
de los grupos hidroxilo de un compuesto polihidroxílico orgáni-
co del peso molecular 400 - 10.000, o bien de una mezcla de
10 compuestos polihidroxílicos orgánicos del peso molecular medio
400 - 10.000, que no son solubles o dispersables en agua, se
hacen reaccionar con un compuesto que contenga como mínimo una
agrupación hidrófila no iónica que produzca la solubilidad o
15 dispersabilidad del producto de reacción en agua y como mínimo
una agrupación que reaccione con los grupos hidroxilo bajo una
reacción de adición seleccionándose las proporciones cuantita-
tivas así como la funcionalidad de los reactantes con respecto
a la mencionada reacción de adición, de manera que en los pro-
ductos de procedimiento, en medio estadístico, estén presentes
20 como mínimo dos grupos hidroxilo libres.

Objeto de la invención son también los compuestos
polihidroxílicos, dispersables en agua, obtenibles según este
procedimiento.

Objeto de la presente invención es finalmente también
25 el empleo de los compuestos polihidroxílicos dispersables en
agua, obtenibles según este procedimiento, como reactantes para
poliisocianatos con grupos isocianato en caso dado bloqueados
en la obtención de materiales sintéticos de poliuretano según
30 el procedimiento de poliadición de isocianato en sí conocido.

Mediante el procedimiento de la presente invención se abre ahora un nuevo camino para modificar los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, en sí conocidos, de la química de los poliuretanos, que no son ni solubles ni dispersables en agua, de manera que se logre una tal dispersabilidad. Mediante esta dispersabilidad de los productos del procedimiento de la presente invención en agua se señala una vía fundamental hacia un sistema compatible con el medio ambiente, ya que especialmente los disolventes necesarios hasta ahora para la disolución de los compuestos polihidroxílicos, por ejemplo, en los sistemas de lacas, se pueden sustituir por agua. Sorprendentemente se ha descubierto además que los polihidroxipoliésteres en sí conocidos, modificados según la presente invención, en forma dispersable en agua, sin la adición de estabilizadores de hidrólisis presentan una excelente estabilidad al almacenamiento.

Esto resulta especialmente sorprendente, ya que era conocido que la disociación hidrolítica de segmentos de poliéster en los materiales sintéticos que llevan grupos éster resulta más rápido contra más hidrófilos sean y los productos hidrosolubles se hidrolizan totalmente ya después de pocos días.

Los compuestos de partida a emplear según la presente invención son especialmente compuestos polihidroxílicos insolubles y no dispersables en agua del peso molecular entre 400 y 10.000, si bien el procedimiento de la presente invención también se podría aplicar a los correspondientes compuestos que lleven grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo. Preferentemente muestran los compuestos polihidroxílicos a emplear según la presente invención como productos de partida un peso molecular entre 800 y 10.000, especialmente entre 1000 y 6000.

Se trata

- a) de poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos o poliésteramidas que llevan, por regla general, 2 - 8, preferentemente, sin embargo, 2 - 4 grupos hidroxilo, o
- 5 b) de poliésteres que llevan 2-12, preferentemente, sin embargo, 2-8 grupos hidroxilo, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares. Compuestos de partida a emplear con preferencia en el procedimiento de la presente invención son los polihidroxicarbonatos y polihidroxipoli-
- 10 éteres, libres de grupos uretano, insolubles y no dispersables en agua, con el peso molecular arriba indicado y la funcionalidad arriba señalada. Compuestos de partida especialmente preferentes son, sin embargo, los polihidroxipoliésteres libres de grupos uretano, insolubles y no dispersables en agua, del peso
- 15 molecular arriba mencionado y de la funcionalidad arriba indicada. Naturalmente se pueden emplear también en el procedimiento de la presente invención mezclas de distintos compuestos polihidroxílicos como compuestos de partida.

Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que

20 entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar

25 de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o hetero-

30 cíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por

átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetra-

5 tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloro-ftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato

10 de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexan-

15 dimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente

20 grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

25 También los poliéteres que llevan como mínimo dos, por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración, son aquéllos de clase en sí conocida, y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico,

30 óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico

o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención, también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un 90 % en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo, son adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo, en presencia de poliéteres (patentes US 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.

Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxidifenilmetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquéllos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

Entre las poliésteramidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

También se pueden emplear los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úrea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo, se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1.964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Compuestos adecuados para el procedimiento de la presente invención, conteniendo como mínimo un grupo que reaccione con los grupos hidroxilo bajo reacción de adición y como mínimo una agrupación hidrófila son preferentemente los productos de reacción de óxidos monohidroxipolialquilénicos del peso molecular 500 - 5000, tal y como se obtienen en forma en sí conocida por alcoxilación de moléculas iniciadoras monofuncionales, tales como, por ejemplo, alcoholes monovalentes, tales como metanol, etanol, propanol o butanol, y cuya cadena de óxido polialquilénico está constituida en un 40 - 100 % de uni-

dades de óxido etilénico, y que además de unidades de óxido etilénico presenta con preferencia exclusivamente unidades de óxido propilénico, con poliisocianatos orgánicos arbitrarios en una proporción NCO/OH de 1,2 : 1 hasta 2,2 : 1 y, en especial, con diisocianatos con una proporción NCO/OH de 1,8 : 1 hasta 2,2 : 1. Preferentemente se seleccionan en la obtención del isocianato que lleva como mínimo una agrupación hidrófila las proporciones cuantitativas en dependencia de la funcionalidad del poliisocianato orgánico, de manera que el producto de reacción que se forma en promedio estadístico presente aproximadamente un grupo isocianato. Esto significa que en la reacción de diisocianatos con óxidos monohidroxipolialquilénicos se trabaja preferentemente con una proporción NCO/OH de 2 : 1. Al emplear, por ejemplo, un tetraisocianato se recomienda, por el contrario, una proporción NCO/OH de 4 : 3.

Los productos de reacción que llevan grupos NCO obtenibles de esta manera se denominan a continuación componentes isocianato hidrófilos.

Para su obtención son adecuados todos los poliisocianatos orgánicos arbitrarios. Con preferencia se emplean, sin embargo, los di-, tri- o tetraisocianatos de clase en sí conocida. Se emplean con especial preferencia los diisocianatos orgánicos conocidos de la química de los poliuretanos.

Como componentes de partida a emplear según la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siegen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobu-

tan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetandiisocianato, 1,3- y 1,4-fenilen-diisocianato, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianato-15 fenil-sulfonil-isocianatos según la patente US 3.454.606, aril-poliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007, (Patente US 20 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330 los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que 25 llevan grupos isocianato, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente 30 belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana

1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394, (Patentes US 3.124.605 y 3.201.372, así como en la patente británica 889.050, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474, y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385, los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polímeros según la patente US 3.455.883.

Con especial preferencia se emplean, por regla general, los poliisocianatos de fácil obtención industrial, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), 1,6-hexametilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano.

La reacción del poliisocianato de partida con el óxido monohidroxipolialquilénico se puede efectuar en presencia o también bajo ausencia de disolventes. Preferentemente se realiza esta reacción libre de disolventes. En caso de que, sin embargo, se hayan de emplear disolventes, para ello serían adecuados los disolventes inertes usuales, tales como, por ejemplo, acetona, metiletilcetona o tetrahidrofurano. Terminada esta adición de NCO/OH se hace reaccionar para la realización del procedimiento de la presente invención el componente isocianato hidrófilo así obtenido con los compuestos explicados como ejemplo, que contienen como mínimo dos grupos hidroxilo, y ésto en tales proporciones cuantitativas, de manera que reaccionen 0,08 - 50, preferentemente 0,1 - 25 % de los grupos hidroxilo

de los compuestos de partida con los componentes isocianato hidrófilos. De los mencionados valores límite inferiores bajos ya se desprende que en el procedimiento de la presente invención es totalmente suficiente emplear el componente isocianato hidrófilo en tales cantidades, de manera que sólo una parte de los compuestos de partida se modifique según la presente invención. Esta reducida parte del compuesto polihidroxílico modificado según la presente invención sirve entonces como agente de dispersión para los compuestos polihidroxílicos que quedan sin modificar en la mezcla. En el procedimiento de la presente invención se seleccionan además las proporciones cuantitativas de los reactantes y la funcionalidad de los compuestos hidroxilo de manera que en los productos del procedimiento en medio estadístico estén presentes como mínimo 2 grupos hidroxilo y 2-40, preferentemente 5-30 % en peso de unidades de óxido etilénico introducidas según la presente invención. Especialmente al emplear compuestos dihidroxilo como compuestos de partida a emplear en el procedimiento de la presente invención se cuida preferentemente mediante el empleo simultáneo de una cantidad como mínimo equivalente a los grupos isocianato del componente isocianato hidrófilo, de compuestos hidroxilo superiores a difuncionales de que en los productos del procedimiento según la presente invención obtenidos finalmente se presenten estadísticamente por molécula como mínimo dos grupos hidroxilo. Según una forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención para modificar los compuestos de partida difuncionales se modifican aquí primeramente según la presente invención sólo los compuestos hidroxilo superiores a difuncionales empleados simultáneamente para la compensación de la funcionalidad OH y a continuación se mezcla con el compuesto hidroxilo difuncional sin modificar, de manera que en la mezcla así obtenida

prácticamente no estén presentes compuestos que presentan una funcionalidad OH inferior a 2. Aquí se trata, sin embargo, sólo de una forma de ejecución preferente de la modificación de los compuestos hidroxilo difuncionales, ya que también es, sin más, posible modificar una mezcla de compuestos hidroxilo difuncionales y compuestos polihidroxílicos de mayor funcionalidad según la presente invención. Aquí se forman, si bien en proporciones más reducidas, también compuestos hidroxilo monofuncionales, que (ya que la funcionalidad OH media asciende como mínimo a 2) también se pueden utilizar en el ulterior empleo a continuación de las mezclas modificadas según la presente invención como compuestos de partida para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

La reacción de los componentes isocianato hidrófilos con los polioles se puede efectuar en presencia o también bajo ausencia de disolventes.

En una forma de ejecución se emplean aquí preferentemente disolventes ilimitadamente miscibles con agua con un margen de ebullición entre 40 y 90°C, tales como, por ejemplo, acetona o metiletiletetona. La reacción de adición se efectúa a temperatura moderadamente elevada, por ejemplo, dentro del margen entre 20 y 90°C.

Una vez efectuada la reacción se puede obtener el producto de procedimiento en sustancia bien por separación por destilación del disolvente o también se puede transformar en una solución o dispersión acuosa mediante introducción de la solución en agua y ulterior separación por destilación del disolvente. Asimismo es posible introducir y agitar agua directamente en la solución y a continuación separar el disolvente destilativamente.

En otra forma de ejecución se reúne el componente isocianato hidrófilo descrito en forma de ejemplo con los

compuestos polihidroxílicos explicados como ejemplo en estado fundido y se hace reaccionar a temperatura más elevada, por ejemplo, 60-120°C. En caso de que el producto del procedimiento de la presente invención después de reaccionar a temperatura ambiente o temperatura más elevada, por ejemplo, 20-70°C, se presente en consistencia líquida se puede efectuar la transformación de los productos de procedimiento a su dispersión acuosa directamente mediante introducción de agua bajo fuerte agitación. Pero también se puede proceder a la inversa e introducir y agitar los productos del procedimiento fundidos en agua presentada.

En otra forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se mezclan los productos de procedimiento obtenidos en fusión, que a temperatura ambiente se presentan en consistencia sólida, en 1 - 50 % en peso, preferentemente 2-20 % en peso de un disolvente de alto punto de ebullición miscible con agua, por ejemplo, acetato metilglucólico o caprolactama. A continuación se efectúa, para la transformación del producto de procedimiento así obtenido en una dispersión acuosa, la reunión de la masa de reacción con la cantidad de agua deseada. La presencia de reducidas cantidades de disolvente orgánico de alto punto de ebullición en las dispersiones acuosas no perjudica ni la estabilidad al almacenamiento de las dispersiones ni tampoco su elaborabilidad.

Según una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención se efectúa adicionalmente a la modificación no iónica, esencial para la invención, arriba descrita, de los compuestos polihidroxílicos insolubles y no dispersables en agua una modificación adicional de los compuestos polihidroxílicos con anhídridos de ácido orgánicos cíclicos por reacción del compuesto polihidroxílico con anhídridos de ácidos orgánicos cíclicos, preferentemente anhídridos de ácidos dicarboxílicos orgánicos bajo reacción de adición abridora de

anillo y ulterior neutralización de los grupos carboxilo así introducidos con bases inorgánicas u orgánicas bajo formación de aniones de carboxilato hidrófilos. En esta modificación adicional se debe naturalmente prestar atención a que la cantidad en anhídridos de ácido se seleccione, de manera que en los productos de procedimiento no iónicos y que presentan agrupaciones hidrófilas aniónicas estén como mínimo presentes dos grupos hidroxilo. Por lo demás, se dimensionará la cantidad en anhídrido de ácido o bien el grado de neutralización de los grupos carboxilo formados por lo general de manera que en los productos de procedimiento adicionalmente modificados estén presentes un 0,01 - 5, preferentemente 0,5 - 3 % en peso de grupos carboxilato. Esta reducida proporción de grupos carboxilato no sería por lo general suficiente para garantizar por sí sola la dispersabilidad del compuesto de partida en agua. Por lo general se puede, sin embargo, reducir en esta modificación iónica adicional el contenido en unidades de óxido de etileno introducidas según la presente invención a aproximadamente un 2 - 12 % en peso. El contenido en grupos carboxilato no necesita, por lo demás, corresponder exactamente al contenido en grupos carboxilato presentes después de la reacción de adición, ya que también sólo entra en consideración una neutralización parcial de estos grupos carboxilo. Preferentemente se neutralizan, sin embargo, todos los grupos carboxilo formados intermediariamente.

La modificación iónica adicional mencionada se puede efectuar tanto antes, como también durante así como después de la modificación no iónica esencial según la presente invención. Preferentemente se hace reaccionar el compuesto polihidrofilico a modificar adicionalmente en forma iónica en fusión a unos 50 - 150, preferentemente 90-120^oC bajo reacción de adición abridora de anillo, efectuándose a continuación la neutralización en la fusión, en solución orgánica (preferentemente al emplear aminas orgánicas como medio de neutralización) o en medio acuoso.

Anhídridos de ácido adecuados son preferentemente los
anhídridos de ácidos dicarboxílicos orgánicos simples, tales como,
por ejemplo, el anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido
5 tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídri-
do del ácido succínico o anhídrido del ácido maléico. En princi-
pio también es, sin embargo, posible emplear anhídridos de áci-
dos tricarboxílicos, tales como, por ejemplo, anhídrido de ácido
1,3,4-bencenotricarboxílico o anhídridos de ácidos tetracarboxí-
10 licos, tales como, por ejemplo, monoanhídrido de ácido 1,2,4,5-
bencenotetracarboxílico.

Agentes de neutralización adecuados son todas las ba-
ses inorgánicas u orgánicas arbitrarias, adecuadas para la trans-
formación de grupos carboxilo en grupos carboxilato, tales como,
15 por ejemplo, hidróxidos alcalinos, tal como hidróxido sódico o hi-
dróxido potásico, carbonatos alcalinos, tal como carbonato sódico
o carbonato potásico, hidrógenocarbonatos alcalinos, tal como hi-
drógenocarbonato sódico o hidrógenocarbonato potásico, amoníaco,
aminas primarias, tales como metilamina, etilamina, n-butilamina,
20 aminas secundarias, tal como dimetilamina, dietilamina, dibutilami-
na, dietanolamina, dipropanolamina o aminas terciarias, tales como
trimetilamina, trietilamina, piridina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-
diethylpropanolaminas, N-metildietanolamina o N-etildipropanolami-
na. Preferentemente se emplean las bases inorgánicas mencionadas
25 y las aminas terciarias indicadas, con especial preferencia estas
últimas.

Otra forma de ejecución, sin embargo, menos preferida,
para una modificación adicional de los compuestos polihidroxíli-
cos modificados según la presente invención consiste en hacer
30 reaccionar el compuesto polihidroxílico a modificar con monoiso-
cianatos que lleven grupos amino terciarios, efectuándose a con-
tinuación una transformación del grupo amino terciario en un
grupo amonio por cuaternización con un agente cuaternizador o
por neutralización con un ácido. También en esta forma de ejecu-

ción del procedimiento de la presente invención se selecciona la funcionalidad del compuesto polihidroxicó a modificar conforme a las exposiciones arriba realizadas, de manera que en los productos del procedimiento, estadísticamente estén presentes, por molécula, como mínimo dos grupos hidroxilo. Por lo demás se selecciona la cantidad en monoisocianato que lleva grupos amino terciarios o bien el grado de neutralización o grado de cuaternización por lo general, de manera que en los productos de procedimiento estén presentes 0,01-1,5, preferentemente 0,1-1 % en peso de átomos de nitrógeno cargados en forma positiva $=N^+$ = en forma de cationes amónicos. Tampoco estas reducidas cantidades de átomos de nitrógeno cargados positivamente podrían por sí solo en general ser suficientes para garantizar la dispersabilidad de los compuestos polihidroxicos. Respecto a una posible reducción del contenido en grupos no iónicos introducidos según la presente invención valen aquí las exposiciones arriba efectuadas.

Los monoisocianatos que llevan átomos de aminonitrógeno terciarios se pueden introducir antes, durante o después de la modificación no iónica esencial según la presente invención. Preferentemente se efectúa la introducción de los monoisocianatos que llevan grupos amino terciarios en solución a 50-90, preferentemente 55-60°C.

Disolventes adecuados son especialmente los disolventes orgánicos, miscibles con agua, indiferentes con respecto a los grupos isocianato, tales como, por ejemplo, acetona o metil-etilcetona. La transformación de los átomos de aminonitrógeno terciarios en los correspondientes cationes amónicos se efectúa asimismo en solución orgánica o también bajo adición simultánea de agua (adición de ácido acuoso). Después de agregar agua y separación por destilación del disolvente se obtienen dispersiones acuosas de los productos de procedimiento modificados, no iónicos, según la presente invención antes, durante o después de la incorporación de los átomos de aminonitrógeno como arriba

expuesto.

Compuestos adecuados conteniendo átomos de nitrógeno terciarios y un grupo isocianato son especialmente los productos de reacción equimolares de los diisocianatos arriba mencionados como ejemplo con aminoalcoholes monovalentes con átomos de nitrógeno terciarios, tales como, por ejemplo, N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dietilaminopropanol-(2) o también los productos de reacción de los diisocianatos arriba mencionados como ejemplo con cantidades equimolares de diaminas, que además de un grupo amino terciario presentan un grupo amino primario o secundario, tales como, por ejemplo, N,N-dimetiletildiamina o N,N,N'-trimetiletildiamina.

Agentes de cuaternización adecuados son todos los agentes de cuaternización adecuados para cuaternizar átomos de nitrógeno terciarios, tales como ioduro metílico, bromuro propílico, sulfato dimetílico, cloroacetamida y cloroacetato de etilo.

Agentes de neutralización adecuados son todos los ácidos inorgánicos u orgánicos arbitrarios adecuados para la neutralización de aminas terciarias, tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido propiónico o ácido dimetilopropiónico.

Según otra forma de ejecución asimismo, sin embargo, menos preferente de la modificación iónica adicional de los productos de procedimiento de la presente invención se hacen reaccionar éstos con ácidos isocianato sulfónicos, que presenten un grupo isocianato y como mínimo un grupo ácido sulfónico, efectuándose también aquí una vez realizada la reacción de adición una neutralización como mínimo parcial de los grupos ácido sulfónico a grupos sulfonato con las bases mencionadas más arri-

ba como ejemplo. También en esta forma de realización del procedimiento según la presente invención valen en forma correspondiente las exposiciones arriba realizadas con respecto a la funcionalidad OH de los productos de procedimiento. La cantidad
5 en ácidos isocianatosulfónicos o bien el grado de neutralización se selecciona en esta forma de ejecución, de manera que en los productos de procedimiento estén presentes 0,02-10, preferentemente 1,0-5 % en peso de grupos sulfonato SO_3^- . También esta reducida proporción en grupos sulfonato no sería por lo general
10 por sí sola suficiente para garantizar la dispersión de los compuestos polihidroxílicos. Las exposiciones arriba efectuadas respecto a una reducción del contenido en grupos iónicos tienen aquí asimismo valor. También la incorporación del ácido isocianatosulfónico se puede efectuar antes, durante o a continuación
15 a la modificación no iónica esencial según la presente invención. También según esta forma de ejecución se efectúa la reacción de adición preferentemente en presencia de los disolventes arriba mencionados como ejemplo a unos 50-60°C. La neutralización a continuación se puede efectuar, especialmente al emplear
20 bases orgánicas, asimismo en presencia de disolventes orgánicos o bien se realiza reuniendo los compuestos polihidroxílicos que llevan grupos ácido sulfónico con una solución acuosa de la base.

Acidos isocianatosulfónicos adecuados son compuestos
25 arbitrarios orgánicos que llevan tanto grupos isocianato libres como también grupos ácido sulfónico, preferentemente, sin embargo, los correspondientes ácidos isocianato-sulfónicos aromáticos, tal y como se obtienen, por ejemplo, según la publicación alemana DOS 2 227 111 por sulfonación del isocianato aromático. Tienen especial preferencia los ácidos isocianatosulfónicos tal y
30 como se obtienen de mezclas de poliisocianato de la serie dife-

nilmetano (productos de fosgenación de condensados de anilina/
formaldehído) por sulfonación, preferentemente con trióxido de
azufre gaseoso y ulterior bloqueo parcial de los grupos isocia-
nato libres con compuestos con un grupo reactivo con respecto
5 a los grupos isocianato, de manera que en un promedio estadísti-
co en primera aproximación esté presente un ácido mono-isociana-
to-sulfónico.

Agentes de bloqueo adecuados son especialmente los
agentes de bloqueo conocidos en la química de los poliuretanos
10 para los poliisocianatos, tales como, por ejemplo, fenol, cresol,
ε-caprolactama o ciclohexanonoxima, o también alcoholes senci-
llos, monofuncionales en el sentido de la reacción de adición
de isocianato, tal como metanol, etanol o n-butanol o aminas,
tal como, por ejemplo, n-hexilamina.

15 En la realización del procedimiento de la presente
invención se pueden emplear simultáneamente como catalizadores
compuestos orgánicos de metal, especialmente compuestos orgáni-
cos de estaño.

Como compuestos de estaño orgánicos entran preferente-
20 mente en consideración las sales de estaño-(II) de los ácidos
carboxílicos, tales como acetato de estaño-(II), octoato de
estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II)
y las sales dialquilestánicas de ácidos carboxílicos, tales co-
mo, por ejemplo, acetato dibutilestánico, dilaurato dibutil-
25 estánico, maleato dibutilestánico o diacetato dioctilestáni-
co.

Otros representantes de catalizadores a emplear según
la presente invención así como detalles sobre la actuación
de los catalizadores figuran en Kunststoff-Handbuch, tomo VII,
30 editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1-66,

por ejemplo, en las páginas 96 - 102.

5 Los catalizadores se emplean por regla general en una cantidad entre aproximadamente 0,001 y 10 % en peso, referido a la cantidad de compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular entre 400 y 10.000.

10 Según la presente invención se pueden emplear además retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos.

15 En la transformación de los productos del procedimiento de la presente invención en sus dispersiones acuosas se emplean por lo general tales cantidades de agua, de manera que las dispersiones presenten un contenido en sólidos de un 30-70 % en peso.

20 Los productos obtenidos según el procedimiento de la presente invención no sólo son sustancias autodispersables en agua, sino que además frecuentemente son también adecuados como agentes de dispersión auxiliares para compuestos polihidroxi-
25 cos no modificados según la presente invención. En muchos casos ya es suficiente mezclar 1 mol de los compuestos polihidroxi-
cos modificados según la presente invención con 5-15 moles de un compuesto polihidroxi-
lico insoluble y no dispersable en agua, no modificado según la presente invención, de la clase
30 mencionada al principio como material de partida para el procedimiento de la presente invención para obtener una mezcla dispersable en agua, siendo condición previa de que en la mezcla esté presente una concentración suficiente de grupos hidrófilos arriba mencionados para la dispersabilidad de la mezcla.

30 Las dispersiones acuosas de los productos del procedimiento de la presente invención o bien sus mezclas con compues

tos polihidroxílicos no modificados según la presente invención se pueden emplear en combinación con reactantes adecuados, tales como, por ejemplo, poliisocianatos bloqueados, como agentes de recubrimiento reticulables bajo calor, elaborables a partir de fase acuosa. Aquí actúan los compuestos polihidroxílicos modificados según la presente invención como emulsionantes para los poliisocianatos bloqueados, insolubles en agua o bien no dispersables en agua.

Tales poliisocianatos bloqueados adecuados son los conocidos productos de reacción de poliisocianatos conocidos en la química de los poliuretanos, tales como, por ejemplo, hexametilendiisocianato, 2,4-diisocianatotolueno, tris-(isocianato-hexil)-biuret o el producto de reacción de 3 moles de 2,4-diisocianatotolueno con 1 mol de trimetilolpropano en el agente bloqueador, tal como, por ejemplo, fenol, cresol, ϵ -caprolactama, malonato de dietilo y similares.

También es posible mezclas dispersiones acuosas de los productos de procedimiento de la presente invención, para la obtención de sistemas de poliuretano de dos componentes a elaborar a partir de fase acuosa, con dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados. Tales dispersiones se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana P 24 56 469.0.

En la elaboración de tales combinaciones de los productos de procedimiento de la presente invención con poliisocianatos bloqueados a partir de fase acuosa se calientan, para la reticulación de sistema, a temperaturas que se encuentran por encima de la temperatura de redisociación del poliisocianato bloqueado. Al calentar se evapora primeramente el agua, y después de haberse alcanzado la temperatura de redisociación del poliisocianato bloqueado, comienza la reacción de reticulación.

De esta manera se obtienen películas y recubrimientos libres de pegajosidad, que se pueden utilizar en los más distintos campos de aplicación.

5 Al emplear las dispersiones acuosas de la presente invención en procesos de espumación en lugar del agua empleada generalmente como agente propulsor se obtienen materiales espumados con interesantes propiedades técnicas de aplicación.

10 Los ejemplos a continuación explican formas de ejecución preferentes de la invención, sin por ello quedar limitadas a éstas.

Ejemplo 1

Obtención de un componente isocianato hidrófilo

15 En un aparato de 2 l de capacidad, provisto de agitador, con un termómetro interior, agitador, embudo goteador y tubo para la introducción de gas, se deshidratan 400 g de un alcohol de óxido polietilénico iniciado con n-butanol del peso molecular 2000 durante 30 minutos a 120°C bajo aplicación de un vacío (15 Torr). En la fusión enfriada a 100°C se introducen y agitan primeramente 2 cc de cloruro benzoílico, después se agre-
20 ga en una sola vez 33,6 g de hexametildisocianato.

Después de un período de reacción de 60 minutos se determina el contenido en isocianato de la mezcla. El índice NCO de la mezcla asciende entonces a 1,8 - 1,9 % de NCO (calculado: 1,95 %).

25 Después de enfriar la fusión se obtiene el componente isocianato (A) hidrófilo, adecuado para ulteriores reacciones, como sustancia cristalina cerosa.

Ejemplo 2

Obtención de un componente isocianato hidrófilo

En un aparato de 1 l de capacidad, provisto de agitador, se deshidratan 208 g de un alcohol de óxido polietilénico iniciado con n-butanol, del peso molecular 1040 en el plazo de 45 minutos a 110°C bajo aplicación de un vacío (15 Torr). En la fusión se introduce 1 cc de cloruro benzóico; después se agregan en una sola vez 33,6 g de 1,6-hexametilendiisocianato. Después de un período de reacción de 45 minutos ha terminado la reacción. El valor NCO de la mezcla asciende entonces a 3,32 % (calculado: 3,45 % de NCO). Después de enfriar la fusión se obtiene el componente isocianato (B) hidrófilo adecuado para ulteriores reacciones como sustancia cristalina cerosa.

Ejemplo 3

450 g de un poliéster obtenido de anhídrido de ácido hexahidroftálico, trimetilolpropano y ácido ftálico, con un peso molecular de 1580 (osmóticamente) y el índice OH 264 se disuelven en 450 g de acetona. A esta solución se agregan 144 g del componente isocianato (A) hidrófilo del ejemplo 1 como solución al 50 % en acetona. Después de agregar 0,6 g de dilaurato dibutylestánnico se agita la mezcla a 60°C durante 1,5 horas. Después de esto no se puede demostrar ningún isocianato más en la mezcla. A temperatura ambiente se introducen en la mezcla, bajo rápida agitación, 594 g de agua. Después de separar la acetona por destilación en vacío se obtiene una dispersión acuosa al 50 %, estable al almacenamiento, con una viscosidad de 1505 cP/25°C. El poliéster dispersado tiene 2,94 % de OH, calculado sobre la forma de suministro de la dispersión.

Después de un almacenamiento durante 3 meses de la dispersión acuosa se determinó de nuevo el índice OH del poliés-

5 ter. Este asciende a 2,92 % de OH. La dispersión acuosa es, por lo tanto, totalmente estable. El diámetro de partícula de las partículas dispersadas asciende a 234 mm. El contenido del poliéster modificado en unidades de óxido polietilénico se encuentra en un 22,4 % en peso.

Ejemplo 4

10 225 g (1,06 equivalentes OH) del poliéster del ejemplo 3 se disuelven en 255 g de acetona. A esta solución se agregan 159 g del componente isocianato (B) hidrófilo del ejemplo 2, disuelto en 159 g de acetona, y 0,4 g de dilaurato dibutilestánnico. La mezcla se agita durante 6 horas a 60°C. Después se introducen bajo rápida agitación 384 g de agua. Se forma una dispersión blanquizca, tirando a azul, que después de separar por destilación la acetona se presenta como dispersión
15 de poliéster acuosa al 50 % estable al almacenamiento. El contenido del poliéster modificado en unidades de óxido polietilénico se encuentra en un 34,9 % en peso.

Ejemplo 5

20 225 g (1,06 equivalentes OH) del poliéster del ejemplo 3 se disuelven en 225 g de acetona. A esta solución se agrega una solución acetónica al 50 % de 31,8 g del componente isocianato (A) hidrófilo del ejemplo 1 (0,0147 equivalentes NCO). Después de agregar 0,3 cc de octoato de estaño se agita la mezcla durante 1,5 horas a 50-60°C. Después se gotean bajo fuerte agi-
25 tación 385 g de agua y la acetona se extrae en vacío a la trompa de agua. De esta manera se obtiene una dispersión de poliéster al 40 %, líquida, acuosa, totalmente estable al almacenamiento. (viscosidad 40 cP/25°C). El contenido en unidades de óxido polietilénico en el poliéster modificado es de un 11,4 %
30 en peso.

Ejemplo 6

225 g del poliéster del ejemplo 3 (índice OH 264) se disuelven en 225 g de acetona. A esta solución se agregan 28,7 g del componente isocianato (A) Hidrófilo del ejemplo 1, disueltos en 28,7 g de acetona, y 0,3 cc de dilaurato dibutilestánnico y la mezcla se calienta durante 1,5 horas a 50-60°C. Después se introducen 380 g de agua bajo rápida agitación y la acetona se extrae en vacío. Se forma una dispersión estable al almacenamiento. La dispersión al 40 % tiene una viscosidad de 128 cP/25°C. El contenido en unidades de óxido polietilénico en el poliéster modificado es de un 10,45 % en peso.

Ejemplo 7

225 g (1,06 equivalentes OH) del poliéster del ejemplo 3 se disuelven en 225 g de acetona. A esta solución se agregan 72 g (0,0332 equivalentes de NCO) de componente isocianato (A) hidrófilo del ejemplo 1, disueltos en 72 g de acetona, y 0,3 cc de dilaurato dibutilestánnico. La mezcla se agita durante 2 horas a 60°C. Después de esto no se puede demostrar ya ningún NCO libre. En esta mezcla se introducen otros 225 g del poliéster, disueltos en 225 g de acetona. Después de una buena mezcla se agregan 522 g de agua y la acetona se extrae en vacío a la trompa de agua. De esta manera se obtiene una dispersión acuosa al 50 %, estable al almacenamiento, que tiene un 3,4 % de OH (poliéster OH, calculado sobre la forma de suministro de la dispersión), viscosidad 92 cP/25°C. El índice OH del poliéster dispersado no varía, tampoco después de su almacenamiento (3 meses a temperatura ambiente). El contenido en unidades de óxido polietilénico en el poliéster modificado se encuentra en un 12,7 % en peso.

Ejemplo 8

225 g (1,06 equivalentes OH) del poliéster del ejemplo 3 se mezclan en el recipiente provisto de agitador con 40,9 g (0,0189 equivalentes NCO) del componente isocianato (A) hidrófilo del ejemplo 1 a 100°C en fusión. Después de un período de reacción de 40 minutos a 100°C la mezcla estará libre de NCO. Se agregan 53,2 g de acetato de glicolmonometiléter, la mezcla se deja enfriar a 40°C y después se agregan 212,5 g de agua bajo rápida agitación. Se obtiene una dispersión al 50 %, estable al almacenamiento, cuyo pH se puede ajustar mediante adición de 7,5 cc de NaOH 1-n a un pH de 6,6. La dispersión al 50 % posee 3,32 % de poliéster OH y es totalmente estable al almacenamiento. El contenido en unidades de óxido polietilénico en el poliéster modificado es de un 14,2 % en peso.

Ejemplo 9

200 g (0,2 equivalentes OH) de un poliéter iniciado con propilenglicol, donde primeramente se poliadicionó el óxido propilénico en presencia de cantidades catalíticas de alcoholato sódico, después en una segunda fase el óxido etilénico, con un índice OH 56, un peso molecular medio de 2000 y una funcionalidad media de 2, se disuelven en 200 g de acetona. A esta solución se agregan 36,2 g (0,0166 equivalentes NCO) del componente isocianato (A) hidrófilo del ejemplo 1, disueltos en 36,2 g de acetona y 0,2 g de dilaurato dibutilestánnico. La mezcla se deja reposar durante 48 horas a temperatura ambiente. A continuación se agregan, bajo fuerte agitación, 236 g de agua y la acetona se extrae a temperatura ambiente en vacío a la trompa de agua. Se obtiene una dispersión de poliéter al 50 % en agua, líquida, estable. El contenido en unidades de óxido polietilénico introducidos en el poliéter por la modificación según la presente in-

vención se encuentra en un 14,1 % en peso.

Ejemplo 10

El poliéter de este ejemplo, empleado para la obtención de la dispersión de poliéter acuosa, se preparó de la siguiente manera y posee la siguiente composición:

Sobre trimetilolpropano y propilenglicol se poliadi-
cionó primeramente óxido propilénico en presencia de cantidades
catalíticas de alcoholato sódico. A continuación se poliadi-
cionó en la segunda fase óxido etilénico. El poliéter líquido tiene
grupos hidroxilo primarios y secundarios, un índice OH de 49,
un peso molecular medio de 3200 y una funcionalidad media de
2,78.

200 g del poliéter arriba descrito (0,175 equivalentes
OH) se disuelven en 200 g de acetona. A esta solución se agregan
31,6 g (0,0146 equivalentes NCO) del componente isocianato (A)
hidrófilo del ejemplo 1, disueltos en 31,6 g de acetona, y 0,2 g
de dilaurato dibutilestánnico. La mezcla se mantiene durante 48
horas a temperatura ambiente. Después se agregan, bajo fuerte
agitación, 236 g de agua y la acetona se retira en vacío a la
trompa de agua. Se obtiene una dispersión acuosa al 50 % estable.
El poliéter dispersado tiene 0,59 % de OH, calculado sobre la
cantidad total de la dispersión. El contenido en unidades de
óxido polietilénico introducido en el poliéter por la modifica-
ción de la presente invención se encuentra en un 12,6 % en peso.

Ejemplo 11

200 g (1,07 equivalentes OH) de un poliéster obtenido
de ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido
maléico, propilenglicol-1,2 y trimetilolpropano, con el índice
OH 290, y 40,2 g (0,0185 equivalentes NCO) del componente iso-

5 cianato (A) hidrófilo del ejemplo 1 se mezclan en fusión y se agita durante 1 hora a 100°C. La mezcla se deja enfriar a 60-70°C y bajo agitación se agregan 240,2 g de agua. Se forma una dispersión de poliéster acuosa al 50 % totalmente estable. El contenido en unidades de óxido polietilénico en el poliéster modificado es de un 15,4 % en peso.

Ejemplo 12

10 225 g (1,06 equivalentes OH) del poliéster del ejemplo 3 y 40,9 g (0,0189 equivalentes de NCO) del componente isocianato (A) hidrófilo del ejemplo 1 se hacen reaccionar durante 30 minutos a 120°C. Después se agregan 26,6 g de acetato metilglucólico. Se deja enfriar la fusión a 70°C y bajo buena agitación se agregan 239,4 g de agua. Se forma así una dispersión al 50 % altamente viscosa, que mediante adición de ulterior agua se puede transformar muy fácilmente en una dispersión de poliéster acuosa, estable, líquida, El contenido en unidades de óxido polietilénico en el poliéster modificado es de un 14,2 % en peso.

Ejemplo 13

20 Preparación de una laca de cochuración de dos componentes dispersada en agua.

25 412,5 g del poliéster obtenido de anhídrido de ácido hexahidroftálico, trimetilolpropano y ácido ftálico según el ejemplo 3, con el índice OH 264 y 132 g del componente isocianato (A) hidrófilo del ejemplo 1 se hacen reaccionar a 100°C en fusión. Después de un período de reacción de 30 minutos se enfría y se obtiene un poliésterglicol dispersable en agua con un contenido en hidroxilo de un 5,88 % en peso y un contenido en unidades de óxido polietilénico de un 22,4 % en peso.

150 g (0,52 equivalentes OH) de este poliéster modificado y 180 g (0,52 equivalentes de NCO bloqueado) de un triisocianato-hexil-biuret bloqueados con éster dietílico de ácido malóico se disuelven en 330 g de acetona. En estas soluciones se introducen a temperatura ambiente, bajo agitación, 330 g de agua. Después de extraer la acetona en vacío a la trompa de agua se obtiene una dispersión de laca acuosa al 50 % estable. La dispersión se ajusta por adición de 3 cc de NaOH 1-n a un pH de 7,3, tiene una viscosidad de 102 cP/25°C.

10 Ejemplo 14

Ejemplo de aplicación (recubrimiento)

112 g (0,53 equivalentes OH) del poliéster empleado en el ejemplo 3 y 36 g (0,0166 equivalentes NCO) del componente isocianato (A) hidrófilo del ejemplo 1 se hacen reaccionar en fusión a 100°C después de agregar 0,01 g de octoato de estaño.

Después de un período de reacción de 1 hora ha terminado la reacción. A la fusión se le agregan entonces 181 g (0,616 equivalentes de NCO bloqueado) de un triisocianato-hexil-biuret bloqueado con ϵ -caprolactama y 69 g de acetato metilglucólico.

Después de mezclar bien se deja enfriar la mezcla bajo agitación a 60°C y bajo rápida agitación se agregan 495,5 g de agua. Se forma así una dispersión de laca al 40 % con una viscosidad de unos 33 segundos, medido en la copa de salida según DIN 53 211 con tobera de 4 mm.

Se aplican capas de 0,5 mm de espesor sobre chapa de acero con ayuda de pistola pulverizadora, que, después de cochar ascienden a unos 40 micrometros. Las condiciones de cochar son 30' a 160°C o bien 30' a 180°C. El aspecto es claro, la superficie es lisa. Los datos mecánicos son totalmente satisfactorios (profundización según Erichsen hasta agrietamiento de

la chapa. La elasticidad al impacto asciende a 40 ó bien 80 inch-pound, la elasticidad a la flexión en el punzón cónico es hasta el radio de curvatura más estrecho libre de defectos). La resistencia a los disolventes es cochurado durante 30' a 160°C contra los disolventes arriba mencionados de 1 hasta 1 1/2 minutos, con la cochuración durante 30' a 180°C después de 10 minutos impecable.

La dispersión de los reactantes mencionada: se frota en otro preparado con 70 partes en peso de dióxido de titanio, referido a 100 partes en peso del cuerpo sólido, en un molino de perlas durante 30' y la laca blanca así obtenida se aplica en la forma usual con una pistola pulverizadora accionada con aire a presión sobre chapas de acero y se cochura durante 30' a 180°C. El aspecto del recubrimiento así obtenido es brillante. El cuadro de características de la laca es bueno y corresponde a las del aglutinante puro. La elasticidad, comprobada según profundización de Erichsen (DIN 53 156) se encuentra en unos 8,5 mm. Los demás datos mecánicos así como la resistencia a los disolventes concuerdan con los valores indicados para la laca clara.

Ejemplo 15

Ejemplo de aplicación (fabricación de material espumado)

200 g (0,235 equivalentes OH) de un poliéster obtenido de anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido maléico, trimetilolpropano, perhidrobisfenol y hexandiol-1,6 (2 % de OH) se disuelven en 200 g de acetona. A esta solución se agregan 41,4 g del componente isocianato (A) hidrófilo del ejemplo 1, disuelto en 41,4 g de acetona, y 0,3 g de dilaurato dibutil-estánnico y la mezcla se deja reposar durante 48 horas a temperatura ambiente. Después se gotean 241,4 g de agua en la mezcla y

se disuelve en 200 g de acetona. A esta solución se agregan 41,4 g del componente isocianato (A) hidrófilo del ejemplo 1, disuelto en 41,4 g de acetona y 0,3 g de dilaurato dibutilestánnico y la mezcla se deja reposar durante 48 horas a temperatura ambiente. Después se gotean en la mezcla 241,4 g de agua y la acetona se retira a continuación en vacío. La dispersión de poliéster estable, acuosa, al 50 % (contenido en unidades de óxido polietilénico en el poliéster modificado: 15,8 % en peso) se ajusta a un pH de 7,2 y se emplea para la obtención de un material espumado de poliuretano.

Preparación del material espumado:

8 g de la dispersión arriba descrita se mezclan con 96 g del poliéster líquido empleado en el ejemplo 10, del índice OH 49 (obtención de este poliéster véase ejemplo 10), 1,2 g de un estabilizador de poliétersiloxano usual en el mercado, 0,2 g de trietilendiamina y 0,25 g de una sal de estaño-(II) del ácido 2-etilcaprónico.

A esta mezcla se le agregan 50 g de toluilendiisocianato (80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero) y se mezcla bien con un agitador de alta velocidad. Después de un período de iniciación de 10 segundos comienza la formación de espuma, y se forma un material espumado de poliuretano blanco, blando-elástico, de poros abiertos y finos. El material espumado de poliéster tiene, en comparación con una muestra comparativa (el material espumado de poliéster puro) una mayor dureza al recalcamiento y una resistencia al rasgado mejorada.

Ejemplo 16

En un aparato provisto de agitador de 1 litro de capacidad se deshidratan 208 g de un alcohol de óxido polietilénico iniciado con n-butanol del peso molecular 1040, en el plazo de

45 minutos a 110°C bajo aplicación de un vacío (15 Torr). En la fusión se introducen 0,1 cc de cloruro benzoílico y 0,1 g de p-toluenosulfonato de metilo; después se agregan en una sola vez 53,4 g de tris-isocianato hexilbiuret (proporción NCO/OH

5 3 : 2). Después de un período de reacción de 90 minutos ha terminado la reacción. El valor NCO de la mezcla asciende entonces a 1,58 % (calculado: 1,60 % de NCO). Después de enfriar la fusión se obtiene el componente isocianato (C) hidrófilo, adecuado para ulteriores reacciones, como sustancia cristalina cerosa.

10 212,5 g del poliéster del ejemplo 3 se funden a 120°C . A esta fusión se agregan 26,25 g del componente isocianato (C) hidrófilo. La mezcla se agita durante 3 horas a 100°C . Después se introducen a 25°C 100 cc de acetona y 238,8 g de agua bajo rápida agitación. Se forma una dispersión blanquecina, tirando

15 a azul, que después de separar por destilación la acetona se presenta como dispersión de poliéster acuosa al 50 %, estable al almacenamiento.

Ejemplo 17

1310 g (0,5 moles) de un poliéster iniciado con n-butanol, en el que el óxido propilénico y el óxido etilénico se poliadicionaron en una proporción de mezcla de 50:50 en presencia de cantidades catalíticas de alcoholato sódico (índice OH 21,5) y 1 g de ácido p-toluenosulfónico se deshidrataron durante 30 minutos a 120°C y 12 Torr. A la mezcla se le agregaron entonces

25 84 g (0,5 moles) de hexametilendiisocianato en una sola vez; la mezcla se agita durante otros 30 minutos a 120°C bajo nitrógeno. El índice OH del prepolímero formado asciende entonces a 1,4 % de NCO (calculado 1,5 %).

30 La resina tenaz-viscosa tiene un peso molecular medio de 2788.

Ejemplo 18

170 g del poliéster del ejemplo 3 y 139,4 g del componente isocianato hidrófilo del ejemplo 17 se mezclan a 100°C y se agita durante 1 hora a 100°C bajo nitrógeno. Después de esto no se aprecia ningún NCO libre. En la fusión calentada a 90 - 100°C se introducen y agitan, en porciones, 309,4 g de agua destilada. Se forma una dispersión en agua de poliéster al 50 %, blanca, estable al almacenamiento, de baja viscosidad. El contenido en unidades de óxido polietilénico en el poliéster modificado es de 18,3 %.

Ejemplo 19

170 g de un poliéster obtenido de anhídrido de ácido hexahidroftálico, trimetilolpropano y ácido ftálico con el índice OH 264 y el índice de acidez 23,8 se funden a 100°C bajo nitrógeno. En la fusión se introducen 69,7 g del componente isocianato hidrófilo del ejemplo 17; la mezcla de reacción se agita a continuación aún durante 1 hora a 100°C. Después de esto no se aprecia ningún NCO libre. Sin ulterior calentamiento se le agregan a la fusión 5,4 g de 2-dimetilaminoetanol y después de mezclar bien en porciones 265 g de agua destilada. Se obtiene una dispersión de poliéster blanca-tirando a azul al 48 %, estable al almacenamiento. El contenido en grupos carboxilato en el poliéster modificado es de 1,09 % en peso, el contenido en unidades óxido etilénico asciende a un 11,5 %.

Ejemplo 20

340 g del poliéster del ejemplo 3 se deshidratan durante 30 minutos a 140°C y 12 Torr. A la fusión se le agregan a 120°C 43,3 g del componente isocianato hidrófilo del ejemplo 1. La fusión se agita bajo nitrógeno durante 1 hora a 120°C.

Después de esto no se aprecia ya ningún NCO libre.más. A conti-

nuación se le agregan a la fusión 26,2 g de anhídrido de ácido ftálico. Después de un período de reacción de 70 minutos a 120°C, N₂, se determina el índice de acidez del poliéster modificado: éste asciende a un 28,4, calculado 28,1. En la fusión
5 caliente del poliéster modificado de esta manera se introducen 14,5 g de 2-dimetilaminoetanol y, en porciones, 714 g de agua destilada. Se forma una dispersión de poliéster al 37,3 % blanca-azulada. El contenido en unidades de óxido etilénico del poliéster es de un 9,45 % en peso, el contenido en grupos carboxilato
10 de un 1,53 % en peso.

Ejemplo 21

200 g del poliéster del ejemplo 3 se deshidratan durante 30 minutos a 140°C y 15 Torr y se hace reaccionar con
15 19,55 g del componente isocianato hidrófilo del ejemplo 1 durante 1 hora a 100°C bajo nitrógeno. Después de esto no se aprecia ya ningún NCO libre más. En la fusión caliente se introducen entonces 15,43 g de anhídrido de ácido ftálico; la fusión se agita durante 2 horas a 120°C bajo nitrógeno. Se determina entonces el índice de acidez del poliéster modificado; éste asciende:
20 índice de acidez 26,7 (índice de acidez calculado 27,5).

En la fusión calentada a 100°C se agregan primeramente 8,54 g de 2-dimetilaminoetanol y a continuación, en porciones, 565,3 g de agua destilada caliente. Se obtiene una dispersión
25 al 30,1 % en agua de poliéster. El contenido en grupos carboxilato asciende a un 1,57 % en peso, el contenido en unidades de óxido etilénico es de un 7,45 % en peso.

Ejemplo 22

340 g del poliéster del ejemplo 3 se hacen reaccionar, como descrito en el ejemplo 21 anterior, con 25,5 g de componente isocianato hidrófilo del ejemplo 1 y después con 26,3 g de anhídrido de ácido ftálico. El poliéster modificado tiene entonces un índice de acidez de 28,4 (calculado: 28,1).

En la fusión caliente se introducen entonces 14,5 g de 2-dimetilaminoetanol y 750 g de agua destilada caliente. Se forma una dispersión de poliéster al 35 %, estable al almacenamiento; el contenido en grupos carboxilato asciende a 1,60 % en peso, el contenido en unidades de óxido etilénico ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) a 5,8 % en peso.

Ejemplo 23

340 g del poliéster del ejemplo 3 se hacen reaccionar como en el ejemplo 21 con 10,85 g del componente isocianato hidrófilo del ejemplo 1 y después con 26,3 g de anhídrido de ácido ftálico. El poliéster modificado tiene un índice de acidez de 29,2 (calculado 29,1).

En la fusión caliente se introducen entonces en porciones 14,5 g de 2-dimetilaminoetanol y 787 g de agua caliente, en porciones. Se forma una dispersión de poliéster al 33,2 %, blanca, líquida, estable al almacenamiento; el contenido en grupos carboxilato es de 1,67 % en peso, el contenido en unidades óxido etilénico ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) de 2,56 % en peso.

25

N O T A .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su

principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos polihidroxicos, dispersables en agua, caracterizado porque
5 0,08 - 50 % de los grupos hidroxilo de un compuesto polihidroxi-
lico orgánico del peso molecular 400 - 10.000, o bien de una
mezcla de compuestos polihidroxicos orgánicos del peso mole-
cular medio 400 - 10.000, que no son solubles o dispersables
en agua, se hacen reaccionar con un compuesto que contenga como
10 mínimo una agrupación hidrófila, no iónica, que produzca la so-
lubilidad o dispersabilidad del producto de reacción en agua,
y como mínimo una agrupación que reaccione con los grupos hi-
droxilo bajo reacción de adición, seleccionándose las proporcio-
nes cuantitativas así como la funcionalidad de los reactantes,
15 con respecto a la mencionada reacción de adición, de manera que
en los productos de procedimiento en promedio estadístico estén
presentes como mínimo dos grupos hidroxilo libres.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque como compuesto que contiene como mínimo una
20 agrupación hidrófila que produce la solubilidad o dispersabili-
dad del producto de reacción en agua y como mínimo una agrupa-
ción capacitada para la reacción de adición con los grupos hi-
droxilo, se emplea un producto de reacción de un óxido monohi-
droxipolialquilénico del peso molecular 500 - 5000, cuya cadena
25 de óxido polialquilénico está constituida en un 40-100 % de
unidades de óxido etilénico, con un polisocianato orgánico en
proporción NCO/OH de 1,2 : 1 hasta 2,2 : 1.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracte-
rizado porque la constitución y las proporciones cuantitati-
30 vas de los reactantes se seleccionan de manera que en el produc-

to del procedimiento estén presentes 2-40 % en peso de unidades de óxido etilénico introducidas.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque el compuesto polihidroxílico a modificar, antes, durante o después de la modificación no iónica, se hace reaccionar con anhídridos de ácidos orgánicos cíclicos bajo
10 reacción de adición abridora de anillo, después de lo cual los grupos carboxilo así introducidos, una vez efectuada la reacción de adición abridora de anillo, se neutralizan como mínimo parcialmente por neutralización con una base orgánica o inorgánica, dimensionándose los anhídridos de ácido o bien el grado de neutralización, de manera que en los productos de procedimiento estén presentes 0,01 hasta 5 % en peso de grupos carboxilato $-COO^-$.

15 5.- Procedimiento para la obtención de compuestos polihidroxílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 JUN. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MUEDE
D.º y Firmados: L. Gascó Fernández

