



10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	454916		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 43 091.5		26 de septiembre de 1.975		Rep. Federal Alemana

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

54	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para la obtención de poliuretanos.

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

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

72	INVENTOR (ES)	Wolfgang Wenzel, Dieter Dieterich.
----	---------------	------------------------------------

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

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

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de poliuretanos a través de la etapa intermedia de dispersiones acuosas de productos de adición previos de poliuretanos oligómeros con grupos hidrófilos, que aseguran la dispersabilidad en agua de los oligómeros, y ulterior transformación de estos oligómeros dispersados en agua en estructuras laminares de alto peso molecular reticuladas.

Ya se conocen procedimientos para la obtención de dispersiones acuosas estables de poliuretan-poliúrea (por ejemplo, patente alemana 1 184 946, patente alemana 1 178 586, publicación alemana DAS 1 237 306, publicación alemana DOS 1 495 745, publicación alemana DOS 1 595 602, publicación alemana DOS 1 770 068, publicación alemana DOS 2 019 324, publicación alemana 2 314 512, véase también D. Dieterich et al, Angew. Chem. 82, 53 (1970)). Las dispersiones descritas se basan en el principio de la incorporación en una cadena macromolecular de una molécula de poliuretano(poliúrea) de centros hidrófilos. Estos centros hidrófilos, o así llamados emulsionantes internos, son en las dispersiones conocidas grupos iónicos o funciones éter. Los grupos se incorporan bien en el prepolímero en forma de dioles especiales o se emplean como aminas modificadas para la prolongación de las cadenas de los prepolímeros que, en la mayoría de los casos, poseen dos funciones NCO en posición final.

Para la obtención de las dispersiones hasta ahora conocidas se pueden emplear distintos procedimientos, que se describen, por ejemplo, en D. Dieterich y H. Reiff, Angew.

makromol. Chemie 26, 85 (1972). Por lo general o bien se transforma la solución de un poliuretano en un disolvente orgánico en una dispersión acuosa, o bien se dispersa una etapa prepó-
límica con o sin disolvente en forma líquida en agua. Se puede
5 de introducir por ejemplo un ionómero prepolímero, que lleve grupos NCO, líquido bajo fuerte agitación en agua donde primeramente se forma una emulsión del prepolímero que por prolongación de cadena con agua o una di- ó poliamina sigue reaccionando a la poliuretánúrea de alto peso molecular.

10 Un método de dispersión de realización especialmente sencilla se describe en la publicación alemana DOS 1 913 271 (o bien patente US 3 756 992). Según éste se dispersa un polielectrolito sólido o líquido, capacitado para la adición de formaldehído bajo formación de grupos metilol, mediante
15 mezcla con agua y mediante adición de formaldehído o bien derivados de formaldehído, se transforma en un polielectrolito de poliuretano que lleve grupos metilol. Este se termina de condensar en la dispersión o también sobre un sustrato al poliuretano de alto peso molecular.

20 Para la dispersión se le agrega a la fusión agitable agua hasta que el agua forme la fase continua, pasándose por lo general primeramente la etapa de una emulsión de agua en aceite. Pero también se puede preparar a temperatura mas elevada una emulsión de agua en aceite que al enfriar se
25 transforma en una emulsión de aceite en agua. La preparación de la dispersión se efectua prácticamente siempre a temperatura más elevada, preferentemente entre 50 y 120°C. Esto es necesario, por una parte, porque la etapa de prepolímero a dis-

persar a temperatura ambiente tiene una viscosidad demasiado alta y, por lo tanto, para la dispersión se precisarían aparatos costosos, tales como máquinas de tornillo sin-fin, y, por otra parte también porque el proceso de dispersión se desarrolla por lo general más rápidamente contra mayor sea la temperatura empleada. También la dispersión de fusiones libres de disolvente de prepolímeros de NCO se efectúa prácticamente siempre a temperaturas más elevadas.

Si bien el modo de trabajo descrito, en comparación con la obtención de dispersiones de soluciones, es económicamente muy ventajoso y se puede realizar con medios sencillos, sin embargo no satisface todas las necesidades de la práctica. Así, según este procedimiento no se pueden preparar dispersiones no-iónicas, o solo con dificultades ya que la dispersabilidad de las etapas previas de poliuretano, que contienen restos de poliéter hidrófilos, disminuye según aumenta la temperatura. Esto significa que para la dispersión a las temperaturas más altas necesarias se ha de hidrofilar más de lo que es necesario para la ulterior estabilidad de la dispersión. De esta manera se influye desventajosamente la resistencia al agua del producto. Por otra parte justamente la obtención de poliuretanos modificados por grupos éter hidrófilos sería lo deseable, ya que estas dispersiones tienen una buena estabilidad a las heladas.

Las dispersiones de ionómeros usuales presentan por lo general una insuficiente estabilidad a las heladas por lo que el almacenamiento y el envío en las épocas frías resultan costosos al necesitarse almacenes calentados. Inde-

pendientemente de esto el transporte de las dispersiones acuosas a largas distancias resulta fundamentalmente insatisfactorio ya que con grandes gastos se han de transportar grandes cantidades de agua.

5 Existe por lo tanto una necesidad urgente de preparar dispersiones de sólidos y agua en los elaboradores, tal y como es en general usual en la preparación de soluciones orgánicas..

10 Un paso en esta dirección son los conocidos polvos redispersables. La obtención de estos polvos es industrialmente costosa y desventajosa por razones económicas, ya que se parte de una dispersión terminada que, por el costoso secado por congelación o secado por pulverización se elabora a polvo (Publicación alemana DAS 1 729 201). Deseable sería por lo tanto un procedimiento para la obtención de un sólido estable al
15 almacenamiento que ulteriormente, en un momento dado, se pueda transformar en una dispersión acuosa sin tener que pasar por el descrito recorrido largo de la dispersión acuosa.

20 De esta manera saldría a relucir económicamente la aplicación ventajosa de los polímeros a partir de fase acuosa.

25 La solución de este problema se consideraba hasta ahora, en general, como en principio no realizable ya que las dispersiones como sistemas de dos fases metaestables no se pueden formar espontáneamente por un proceso de disolución, sino por el contrario tienden bajo la influencia de modificaciones químicas o físicas a separar sólidos irreversibles, por lo que la estabilización de las dispersiones tiene industrialmente un

papel muy importante. El hecho es que todo especialista sabe que por regla general no es posible el volver a transformar los revestimientos separados de dispersiones por la simple acción de agua de nuevo en una dispersión. La aplicación industrial de las dispersiones se basa en esta imposibilidad de la simple redispersión. Excepción son los revestimientos de dispersion altamente hidrófilos que sin embargo, debido a su defectuosa estabilidad al agua no tienen ninguna importancia industrial.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que determinadas etapas de prepolímero sólidas de dispersiones de poliuretano, a temperaturas por debajo de su margen de plastificación, al ponerse en contacto con agua se transforman espontáneamente en dispersiones estables, de manera que tales etapas de prepolímero sólidas en forma de trozos o de polvos bastos se pueden introducir en agua o recubrir con agua y así se pueden "casi disolver" a dispersiones. Sin embargo las dispersiones de tales prepolímeros forman, después de la prolongación de cadena con agentes de reticulación, unas películas y recubrimientos de alta calidad totalmente resistentes al agua.

Objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de poliuretanos a base de prepolímeros oligómeros, libres de grupos NCO, y agentes de reticulación, caracterizado porque prepolímeros oligómeros, libres de grupos NCO, sólidos, estables al almacenamiento, constituidos de

- a) di- y/o triisocianatos, en caso dado bajo empleo simultáneo de monoisocianatos, y
- b) compuestos como mínimo con un reactivo con respecto a los

grupos isocianato en el sentido de una reacción de adición, donde como componente a) ó b) se emplearon (simultáneamente) compuestos que contienen grupos iónicos y/o grupos transformables en grupos iónicos y/o unidades hidrófilas de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ y donde en caso dado se emplearon simultáneamente compuestos que además de como mínimo un grupo reactivo con respecto a grupos isocianato contienen grupos reactivos, que bajo las condiciones de reacción no reaccionan con respecto a los grupos isocianato, pero son accesibles a una reacción de reticulación con un agente de reticulación, y donde por lo demás la clase y cantidad de los componentes de sintetización se seleccionan de manera que los prepolímeros

5 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ y donde en caso dado se emplearon simultáneamente compuestos que además de como mínimo un grupo reactivo con respecto a grupos isocianato contienen grupos reactivos, que bajo las condiciones de reacción no reaccionan con respecto a los grupos isocianato, pero son accesibles a una reacción de reticulación con un agente de reticulación, y donde por lo demás la clase y cantidad de los componentes de sintetización se seleccionan de manera que los prepolímeros

10 i) tengan un peso molecular medio de menos de 20.000 y ii) contengan 4 a 120 miliequivalentes por 100 g de grupos iónicos o bien grupos transformables en grupos iónicos y/o 2 a

15 20 % en peso de unidades de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, se introducen, a temperatura por debajo del punto de plastificación del prepolímero, en forma de trozos o de polvo basto en agua, o se recubren con agua, donde en caso dado los grupos presentes transformables en grupos iónicos antes, durante

20 o después de la reunión de los prepolímeros con agua, en caso dado como mínimo parcialmente, se transforman en forma en si conocida en grupos iónicos, y la dispersión estable al almacenamiento, que se forma espontáneamente, a continuación de esto se aplica sobre un sustrato y se seca, donde mediante edición

25 ción de un agente de reticulación adecuado antes, durante o después de la aplicación, se cuida de una reticulación de la estructura laminar que finalmente se ha obtenido.

Preferentemente se efectúa el secado de la dispersión en presencia del agente de reticulación a temperaturas entre 40 y 180°C. Como se aprecia por la formulación de arriba, los grupos iónicos se pueden formar también incorporando en el prepolímero primeramente los correspondientes grupos transformables en grupos iónicos, es decir, especialmente grupos terc.amino, grupos carboxilo o grupos ácido sulfónico que entones, antes, durante o después de la reunión del prepolímero con agua, preferentemente durante la reunión del prepolímero con agua, se transforman como mínimo parcialmente en los correspondientes grupos iónicos por cuaternización (de los grupos terc.amino) ó preferentemente neutralización. Así sería en principio posible sintetizar primeramente un prepolímero que lleve grupos terc.amino, grupos carboxilo ó grupos ácido sulfónico, transformar los grupos iónicos potenciales entonces mediante la correspondiente reacción bajo ausencia de agua en grupos iónicos y después, a continuación, poner en contacto con agua ó bien hacer reaccionar los prepolímeros que llevan los grupos iónicos potenciales mencionados primeramente con agua y solo después con el correspondiente medio de neutralización. Preferentemente se efectúa, sin embargo, la transformación de los grupos iónicos potenciales durante el proceso de dispersión empleándose para la dispersión de un perpolímero básico agua, o bien una solución acuosa con un pH inferior a 6 y para la dispersión de un prepolímero conteniendo grupos ácidos una solución acuosa con pH superior a 8.

Los prepolímeros empleados son en parte conocidos. Se trata aquí de poliuretanos usuales, poliuretánúreas de los componentes de partida conocidos para la sintetización

de poliuretanos. Tan solo se ha de cuidar de que el peso molecular calculado de los poliuretanos se encuentre por debajo de 20.000 y en especial por debajo de 10.000. Esto significa que en general se trabaja con una proporción de equivalencia NCO/átomos de H activos inferior a 1 y preferentemente inferior a 0,9. Además, los productos de reacción deben ser sustancias sólidas a temperatura ambiente y que se puedan desmenuzar, de manera que se puedan emplear en forma troceada o pulverulenta. Además, los productos deben contener 4 a 120 miliequivalentes/100 g de grupos iónicos o bien de grupos transformables en grupos iónicos y/o 2 a 20 % de grupos de fórmula general $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$. Para la dispersabilidad de los polímeros es una importante condición previa que contengan 4 a 120 miliequivalentes/100 g de grupos iónicos ó 2 a 20 % en peso de unidades de óxido etilénico. En caso de que se preparen primeramente prepolímeros que no contengan unidades óxido etilénico y solo grupos iónicos potenciales, se deberán transformar estos grupos iónicos potenciales como arriba indicado en grupos iónicos. Sin embargo también es imaginable preparar un prepolímero que lleve grupos iónicos potenciales, por ejemplo, grupos terc.amino y lleve unidades óxido etilénico, que entonces se puede dispersar ya sin la transformación de los grupos amino terciario en los correspondientes grupos amónicos en caso de que el contenido de unidades óxido etilénico se encuentre dentro del margen mencionado. La transformación de los grupos iónicos potenciales en grupos iónicos resulta por lo tanto solo imprescindible cuando no estén presentes otros grupos que garanticen la dispersabilidad de los prepolímeros.

Es desventajoso combinar una cantidad máxima de grupos iónicos con una cantidad máxima de grupos óxido etilénico ya que la hidrofilia es demasiado alta para la mayoría de los fines de aplicación. Los prepolímeros a emplear en el procedimiento de la presente invención son, por lo tanto, aquellos que como grupos hidrófilos llevan exclusivamente grupos iónicos o exclusivamente unidades de óxido etilénico o unidades iónicas y óxido etilénico. Aquí tienen preferencia las dos variantes mencionadas en último lugar. Los prepolímeros a emplear con especial preferencia en el procedimiento de la presente invención presentan 0 a 50 miliequivalentes/100 g de grupos iónicos (potenciales) y 3 a 17 % en peso de unidades óxido etilénico $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$. Por lo demás los prepolímeros se sintetizan en forma en si conocida de los componentes de sintetización conocidos, tales como poliésteres, poliéteres, poliisocianatos, polioles de bajo peso molecular y "agentes prolongadores de cadena". Es de destacar especialmente que también se pueden emplear componentes de reacción preferentemente también tri- y polifuncionales, así como monofuncionales, con lo que se forman prepolímeros ramificados. Especialmente en la sintetización de los prepolímeros de poliuretano con un peso molecular medio de menos de 800 se debiera prescindir del poliéster y poliéter. Como el peso molecular se ha de encontrar por debajo de 20.000, preferentemente por debajo de 10.000, tampoco trabajando de esta manera se ha de contar con una reticulación prematura.

Preferentemente contienen los prepolímeros además de los grupos uretano, de todas maneras presentes, de ul-

teriores grupos reactivos accesibles a una reacción de reticulación, que preferentemente están dispuestos en posición final. La incorporación de estos grupos reactivos se efectúa convenientemente empleando simultáneamente compuestos conteniendo como mínimo un grupo isocianato o preferentemente como mínimo un grupo reactivo con respecto a isocianato, que además lleven un grupo reactivo accesible a una reacción de reticulación. Grupos reactivos accesibles a una reacción de reticulación son, por ejemplo, los grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato, tales como, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos amino primarios o secundarios ó grupos carboxilo. Grupos accesibles a una reacción de reticulación son, sin embargo, también los grupos reactivos que bajo las condiciones del procedimiento de la presente invención no reaccionen con los grupos isocianato, pero que sin embargo sean accesibles a una reacción de reticulación con determinados agentes de reticulación. La incorporación de los grupos reactivos accesibles a una reacción de reticulación, mencionados en primer lugar, se puede efectuar simplemente empleando en el procedimiento de la presente invención simultáneamente compuestos polihidroxílicos, poliaminas, ácidos policarboxílicos, aminoalcoholes, ácidos hidroxicarboxílicos ó ácidos aminocarboxílicos en cantidades que correspondan a una proporción de equivalencia entre grupos isocianato y grupos reactivos con respecto a isocianato inferior a 1. Aquí se obtienen entonces automáticamente prepolímeros que contienen los grupos reactivos mencionados. (Los grupos carboxilo así como los grupos amino primarios o bien secundarios si bien repre-

sentan también "grupos iónicos potenciales", una transformación de tales grupos iónicos potenciales en grupos iónicos sin embargo no es forzosamente necesaria).

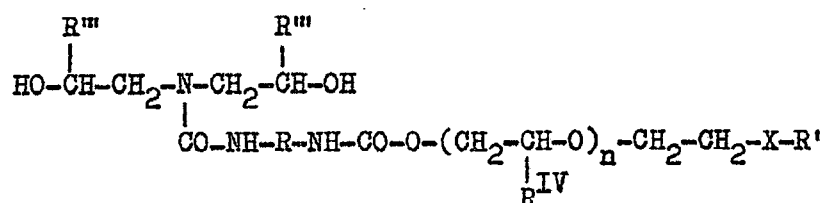
Preferentemente se emplean sin embargo en el procedimiento de la presente invención simultaneamente compuestos que en una primera aproximación en el sentido de una reacción de adición de isocianato son monofuncionales y que, además del grupo reactivo con respecto a los grupos isocianato, llevan ulteriores grupos reactivos que bajo las condiciones de reacción según la presente invención, o bien la reacción de adición que conduce al oligoureano, no sean reactivos con respecto a los grupos isocianato. Tales compuestos son especialmente aquellos de fórmula $Y-X-NHR$, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3 756 992. En esta fórmula Y significa, por ejemplo, un grupo $-OH$, $-NH_2$, $-NH-R_1$ ($R_1 = C_1-C_4$ -alquilo), $-SH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-CSNH_2$, $-CO-NH-NH_2$, $-NH-CO-NH_2$, $-NH-CS-NH_2$, $-NH-NH_2$. X significa, por ejemplo, $-CO-$, $-CS-$, $-SO_2-$, $-NR-CO-$, $-NR-CS-$, $-O-CO-$, $-S-CO-$, $-O-CS-$, $-O-SO_2-$, $-CNR-$, $-NR-CNR-$, $-CO-NR-CO-$, $-CS-NR-CS-$ y R significa hidrógeno (preferentemente) ó un resto alquilo o alquenido con 1 a 4 átomos de carbono, que también puede estar sustituido por $-OH$, $-OCH_3$, $-OCH_2$, $-OC_2H_5$, $-CCl_3$, $-COOH$, $-SO_3H$. R puede ser también $-CN$, $-COR'$, $-SO_2R'$, donde R' significa un resto alquilo, alquenido, alcoxi ó carboxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Estos compuestos de fórmula $Y-X-NHR$ pertenecen por ejemplo a las siguientes clases de compuestos: úreas, aminoalcoholes, sulfamidas, semicarbazidas, guanidinas, oxamidinas, biurets, sulfonilúreas, hidrazodicarbonamidas,

uretanos, cianamidas, amidas de ácido, amidas de ácido cianú-
rico, imidazolidonas, tetrahidropirimidonas, hexahidropiri-
midonas, uronas, hexahidro-1,3,5-triazinonas y los correspon-
dientes compuestos tio. Como se aprecia por la definición
5 de los restos Y ó bien -NHR, estos dos restos pueden ser tam-
bién idénticos. En este caso (por ejemplo úrea) se puede par-
tir sin embargo de que se trata de compuestos que en primera
aproximación son monofuncionales en el sentido de la reacción
de adición de isocianato, ya que por ejemplo, la úrea reac-
10 ciona primeramente con un grupo isocianato a un biuret que
entonces presente una disponibilidad de reacción mucho más
reducida a una ulterior reacción de adición con otro grupo
isocianato.

La introducción de grupos iónicos o bien de los
15 grupos transformables en grupos iónicos en los prepolímeros
a emplear en el procedimiento de la presente invención se
efectua en forma en si conocida mediante el empleo simultá-
neo de compuestos que llevan grupos iónicos o bien grupos
transformables en grupos iónicos con grupos isocianato o pre-
20 ferentemente con grupos reactivos con respecto a grupos iso-
cianato, tal y como se describe por ejemplo en todos sus de-
talles en la patente US 3 756.992.

Las unidades óxido etilénico preferentemente pre-
25 sentes en los prepolímeros a emplear según la presente inven-
ción se introducen preferentemente mediante el empleo simultá-
neo de dioles que lleven cadenas óxido polialquilenico en
posición lateral según la publicación alemana DOS 2 314 512
y/o mediante el empleo simultáneo de diisocianatos que lle-

van cadenas laterales de óxido polialquilénico según la publicación alemana DOS 2 314 513, durante la sintetización del prepolímero. En relación con lo indicado en esta publicación séase señalado que también es posible emplear, en lugar de los dioles que llevan unidades de óxido poliétilénico en posición lateral allí descritos o de diisocianatos, aquellos que en la cadena lateral de óxido polialquilénico además de unidades de óxido polietilénico también llevan otras unidades de óxido alquilénico especialmente unidades de óxido propilénico. Lo esencial es aquí solamente que la cantidad de unidades de óxido etilénico se dimensiona como mínimo de manera que el prepolímero que se forme presente el contenido de unidades de óxido etilénico arriba indicado. Los componentes de sintetización hidrófilos no iónicos especialmente preferentes a emplear simultaneamente en el procedimiento de la presente invención corresponden a la fórmula



donde R significa un resto divalente que se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato del peso molecular 112 a 1000, X significa oxígeno ó -NR"-, R' y R" son iguales o diferentes y significan restos hidrocarburo monovalentes con 1 a 12 átomos de carbono, R^{III} significa hidrógeno ó un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 8 átomos de carbono y n representa un número entero de 4 a 89 y R^{IV}

significa hidrógeno o (según las exposiciones de arriba) también en parte un grupo metilo.

Otro método para la introducción de segmentos de etilenglicoléter consiste en el empleo simultáneo de poli-
5 éteres que llevan un número correspondiente de tales segmentos o de tri- o bien tetraetilenglicol.

La sintetización de los prepolímeros a emplear según la presente invención corresponde a los procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica y se efectúa, por
10 ejemplo, según los métodos de la patente US 3 756 992, donde además de los componentes de sintetización allí mencionados o bien en lugar de los componentes allí mencionados con grupos iónicos o bien con grupos transformables en grupos iónicos se emplean los componentes de sintetización arriba mencio-
15 nados en último lugar con segmentos hidrófilos no iónicos. Esencial para el procedimiento de la presente invención es que el oligouretano libre de NCO esté presente a temperatura ambiente como producto sólido. Esto se puede lograr, por ejemplo empleándose preferentemente componentes de sinteti-
20 zación de bajo peso molecular en la sintetización de los oligouretanos, presentándose en los oligouretanos una alta concentración de grupos uretano y/o de úrea capacitados para la formación de puentes hidrógeno. También el empleo simultáneo de componentes de sintetización superiores a difunciona-
25 les y la ramificación así posibilitada de la molécula de oligouretano contribuye a que a temperatura ambiente estén sólidos presentes. Sólidos están también siempre presentes cuando primeramente se sintetiza un prepolímero de NCO conteniendo

grupos hidrófilos que entonces se hace reaccionar a continuación con un alto exceso de compuestos de fórmula Y-X-NHR por ejemplo úrea. Para la realización del procedimiento de la presente invención debiera presentarse el oligouretano, presente como sólido, como bloque, en pequeños trozos o también como polvo. La desmenuzación se puede efectuar mecánicamente en un molino. Para ello se pueden emplear agentes auxiliares que fomenten un endurecimiento, tales como, por ejemplo hielo seco, ó que eviten una aglutinación de los trozos sólidos, tales como por ejemplo aditivos de silicona o aerosiles. Sin embargo no es necesario pulverizar el oligouretano para realizar el procedimiento de la presente invención ya que los oligouretanos se autodispersan también espontáneamente en agua cuando se introducen en trozos bastos en el agua o bien si se recubren con agua.

Esencial para el procedimiento de la presente invención es finalmente también el peso molecular del oligouretano. Este debiera encontrarse preferentemente entre 1000 y 10000. Fundamentalmente se pueden dispersar también prepolímeros con pesos moleculares medios entre 10 000 y 20 000 si bien aquí también se presentan considerables dificultades. El peso molecular del oligouretano se puede ajustar en forma sencilla y conocida por la clase y proporciones cuantitativas de los componentes de sintetización. Así, por ejemplo, mediante empleo de un gran exceso de NCO (Obtención de prepolímeros de NCO, que a continuación se enclavan con compuestos NCO-reactivos monofuncionales) ó por el empleo de un defecto de NCO con respecto a grupos reactivos de NCO, se evita

que se sinteticen poliuretanos de alto peso molecular en la reacción de poliadicción de isocianato. La sintetización de poliuretanos de alto peso molecular indeseados se puede evitar también mediante el empleo simultaneo de componentes de sintetización monofuncionales inmediatamente al principio de la reacción de poliadicción de isocianato.

El peso molecular promedio se puede determinar por calculo como sigue de la estequiometría de la reacción.

Si se hacen reaccionar, por ejemplo, 2 moles de un compuesto dihidroxi del peso molecular 2 000, 1 mol de un agente prolongador de cadena básico del peso molecular 119, 4,75 moles de diisocianato (peso molecular 168) y 3,5 moles de úrea (peso molecular 60) a un oligouretano con 2 grupos b biuret en posición final, entonces se calcula el peso molecular en

$$\text{Peso molecular} = \frac{2}{3,5} (2 \times 2000 + 119 + 4,75 \times 168 + 3,5 \times 60) \\ \approx 3000$$

Esencial es, además, para el procedimiento de la presente invención, como ya se ha expuesto, el contenido del emulsionante incorporado en el prepolímero. Es sorprendente que el mencionado contenido reducido de grupos iones y/o unidades de óxido etilénico sea suficiente para garantizar una dispersión espontánea del sólidos en el agua. Las unidades de óxido etilénico pueden presentarse en la cadena principal o preferentemente correlativas en la cadena lateral o en un bloque o repartidas en la molécula.

Mientras hasta ahora una dispersión de fusión

no iónica con segmentos de óxido polietilénico como emulsio-
nante interno no se podía obtener o solo bajo grandes difi-
cultades, ya que en los procedimientos conocidos una disper-
sión de la fusión solomera conocida por encima del punto de
5 plastificación del sólido y a temperaturas superiores a unos
70°C los grupos óxido etilénico pierden sus propiedades hidro-
filizantes, se crea mediante el nuevo procedimiento la posi-
bilidad de obtener este interesante tipo de dispersión sin
el empleo de disolventes y sin el empleo de agitadores rápi-
dos.

10

La realización del procedimiento según la pre-
sente invención es de lo mas sencillo. Se presenta por ejem-
plo el agua necesaria para la dispersión, que ya puede conte-
ner el agente de reticulación, y a esto se le agrega bajo li-
15 gero agitsamiento el prepolímero en forma granulada, por ejem-
plo en forma de trozos o también en trozos bastos o como pol-
vo basto. También se puede presentar el prepolímeros en for-
ma de trozos o de polvo basto, recubrir con la cantidad de a-
gua necesaria y agitar paravque se disperse más rapidamente.
20 La proporción en peso entre polímero y agua se encuentra aquí,
por lo general, entre 65 : 35 y 5 : 95, preferentemente en-
tre 55 : 45 y 20 : 80. Se puede prescindir de la agitación.
El proceso de dispersión no precisa fundamentalmente de nin-
guna fuerza de cizallamiento; el tiempo necesario para la dis-
25 persión será entonces sin embargo más largo. Al disponerse de
un grupo agitador se recomienda agitar la mezcla de vez en
cuando o agitar a mano durante breve rato.

La temperatura durante el proceso de dispersión
deberá encontrarse por debajo del punto de plastificación del

prepolímero sólido de manera que no se presente ninguna aglutinación del prepolímero a grupos grandes. Sin embargo es totalmente posible el aumentar hacia finales del proceso de dispersión, siempre que se trate de un prepolímero
5 conteniendo grupos iónicos, la temperatura para acelerar de esta manera proceso de disolución.

Lo esencial para el procedimiento de la presente invención es que en el proceso de dispersión siempre sea el agua la fase continua. Solo así es posible "disolver" el
10 sólido por debajo de su punto de plastificación a una dispersión. El punto de plastificación se puede determinar relativamente exacto mediante un análisis de alargamiento termomecánico (TMDA) mostrando la representación gráfica de los resultados de medición en el punto de plastificación un
15 claro pando de la curva de tensión de alargamiento ampliamente rectilínea. Con este método se pueden determinar también los márgenes de plastificación. Para la comprobación de los márgenes de plastificación es más adecuado el termoanálisis diferencial (DTA).

20 (R. Bonart, L. Morbitzer y H. Rinke, Kolloid-Z u. Z Polymere 240, 807 (1970); H. U. Herwig, *ibid* 211, 34 (1966)).

Al "disolver" es en principio también posible una agitación de los trozos de sólidos, representando el agua siempre la fase continua.

25 El proceso de dispersión se puede efectuar en dependencia del punto de fusión del prepolímero a 1 hasta 150°C, preferentemente a 20 hasta 70°C, con especial preferencia a temperatura ambiente. Se efectúa generalmente por debajo

del punto de fusión del cuerpo sólido.

El proceso de dispersión se puede apoyar mediante emulsionantes. Esto, sin embargo, no es necesario. Asimismo se puede efectuar en caso dado bajo ayuda de reducidas cantidades de disolvente.

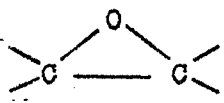
5 A la dispersión de los prepolímeros se le han de agregar en todos los casos agentes de reticulación. Esto se puede realizar antes, durante o después de la aplicación de la dispersión sobre un sustrato. Los agentes de reticulación pueden pertenecer en dependencia de los grupos reactivos existentes en el prepolímero a distintas clases de sustancias, pueden solubles o dispersables en agua o también insolubles en agua. Los agentes de reticulación solubles en agua o de reacción lenta, tales como, por ejemplo, formaldehído y resinas hidrosolubles que lleven grupos metilol se agregan frecuentemente ya antes o durante la dispersión. Los agentes de reticulación insolubles en agua se agregan convenientemente solo después de terminada la dispersión del prepolímero aprovechándose ventajosamente el efecto emulsionante de la dispersión del prepolímero. Naturalmente se pueden emplear para la incorporación de agentes de reticulación hidrófobos también agentes de emulsión y también se puede transformar el reticulador con el agua primeramente en la forma usual en una dispersión y agregar ésta entonces a la dispersión del prepolímero.

25 La proporción entre dispersión y agente de reticulación depende primeramente del número de grupos reactivos. Además se debiera agregar un exceso en agente de reticu-

lación y esto especialmente cuando el reticulador pueda reaccionar consigo mismo, tal como por ejemplo en los derivados de formaldehído tal como en los éteres metilólicos. Asimismo pueden reaccionar los isocianatos enmascarados consigo mismo cuando comienza la reacción de isocianato después de separar el grupo enmascarador. Asimismo se pueden emplear reticuladores que se modificaron por poliuretano. La proporción (moles de oliguretano) : (moles de agente reticulador) debiera encontrarse preferentemente entre 5:1 a 1:4.

Para la reacción de reticulación es de importancia esencial la combinación de grupos funcionales en el poliuretano sin reticular y el reticulador. La tabla a continuación da un resumen sobre combinaciones adecuadas de grupos funcionales y reticulantes aptos para ello:

15	Grupos funcionales en el poliuretano sin reticular	Reticulador
20	-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -NH-NH-, OH, -NH ₂	Poliisocianatos, disociadores de isocianato, uretdionas, formaldehído, disociadores de formaldehído, metiloléteres y similares, poliaziridinas, divinilsulfona
	-N- 	agentes de cuaternización, poliácidos
	-S-	agentes de cuaternización

	Grupos funcionales en el poliuretano sin reticular	Reticulador
5	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	azufre, S_2Cl_2 , en caso dado con aceleradores de la vulcanización, peróxidos, compuestos azoicos alifáticos
	$-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{HPO}_4^{\ominus}$	polibases, óxidos, hidróxidos, carbonatos de metales polivalentes
10	$-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$	poliepóxidos
		aminas, ácidos carboxílicos, mercaptanos

15 Una posibilidad de la reticulación consiste en la reacción de grupos epóxido que se obtienen, por ejemplo, por reacción de prepolímeros con NCO en posición final con glicido, con ácidos di- ó policarboxílicos ó di- ó poliaminas. En estas reacciones se tiene la posibilidad de incorporar el grupo epóxido exclusivamente en el mecanismo de la

20 reticulación.

Otro método para incorporar solo determinados grupos en una reticulación consiste en reticular poliuretanos con nitrógeno terciario o azufre binario por agentes de cuaternización tales como por ejemplo, dicloruro de p-xileno, bajo formación de sal.

25

Esencialmente mas importantes son sin embargo las reticulaciones con formaldehido o bien sus derivados y

con isocianatos. Ambas reacciones se basan en la reactividad de átomos de hidrógeno reactivos según Zerewitinow.

Para la reticulación de isocianato se pueden emplear di- ó poliisocianatos libres o enmascarados. Cuando la mezcla que contiene el reticulador ha de ser estable y reaccionar en forma reticulante solo al o después de retirar el agua, entonces entran en consideración por regla general isocianatos enmascarados. Si se ha de efectuar sin embargo una reticulación en fase acuosa deberán estar presentes como reactantes grupos -NHR, que con isocianatos tienen una mayor velocidad de reacción que la reacción isocianato-agua, y isocianatos libres. Los isocianatos se pueden agregar también directamente antes de la eliminación del agua. Esta forma del procedimiento se puede emplear también para otros reactantes.

En principio se puede combinar cualquier isocianato o prepolímero con NCO en posición final arbitrarios con cualquier prepolímero dispersado arbitrario con grupos reactivos con respecto a isocianatos. Aquí se presente entonces frecuentemente sin embargo una reacción isocianato-agua.

Un reactivo de reticulación especialmente adecuado para sistemas acuosos es formaldehído que con átomos de hidrógeno activos según Zerewitinow en la molécula PUR puede desarrollar grupos metilólicos que entonces conducen bajo disociación de agua durante el proceso de secado a poliuretanos reticulados.

En lugar de formaldehído libre se pueden emplear también soluciones acuosas de sustancias cededoras de formal-

dehido, especialmente de paraformaldehido, trioxano, metilal, hexametilentriazina, compuestos de oligo-metilol tales como di- y oligometilolúreas, -hexahidropirimidonas, -uronas, -melaminas y otros derivados de triazina. También los metilolé-
5 teres entran en consideración.

Además de formaldehido se pueden emplear también aldehidos superiores, tales como acetaldehido, cloral, crotonaldehido, acroleina, furfural, glyoxal, dialdehido de ácido glutárico, cetonas, tales como acetona, metiletilceto-
10 na, ciclohexanona, así como sus condensados con compuestos formadores de aminoplasto o bien condensados mixtos con formaldehido y compuestos formadores de aminoplasto.

El formaldehido o bien los compuestos del grupo arriba mencionado se introducen y agitan por regla general
15 en la dispersión acuosa. Antes de retirar el agua de la dispersión se puede efectuar un tratamiento térmico que consiste en exponer la dispersión obtenida durante algún tiempo, por ejemplo, 10 minutos hasta 48 horas, a una temperatura más elevada superior a 50°C. La duración depende aquí del nivel de la temperatura y del pH. Con un pH de 5 a 7 y temperaturas alrededor de 50 hasta 80°C se precisan por lo general
20 más de 10 hasta 48 horas, mientras a 140°C y un pH de 2 ya 10 minutos pueden ser suficientes. A temperaturas superiores a 120°C se trabaja preferentemente en recipientes de presión.

Según un modo de trabajo preferente se sigue
25 agitando la dispersión obtenida directamente después de su preparación durante 1 a 4 horas a 70 hasta 110°C de temperatura interior. La ulterior reacción que así se produce se ace-

lera considerablemente mediante reducción del pH a 5 hasta 2 (preferentemente 4 a 3), por ejemplo, por adición de ácido tartárico o ácido fosfórico.

5 Este tratamiento ulterior es ante todo necesario cuando el secado de la dispersión está prevista a temperatura ambiente y no es posible un ulterior calentamiento, por ejemplo, en las aplicaciones en edificios.

10 Adicionalmente o en lugar de estas medidas se pueden secar las dispersiones también a temperaturas mas elevadas. Debido al peligro de formación de burbujas tienen preferencia temperaturas inferiores a 100°C. En la mayoría de los casos se ajustan las dispersiones previamente a un pH de 2 a 5 (preferentemente 4 a 3) si no se ha previsto un proceso de calentamiento ulterior a temperatura más elevada. Este modo de trabajo entra ante todo en consideración para recubrimientos, adhesiones, pegamentos, lacados, donde el secado se efectua relativamente rápido en un canal secador.

15 Naturalmente también es posible transformar la dispersión mediante aditivos, tales como, por ejemplo, agentes espesadores ó materiales de carga o por aumento del contenido en sólidos en una constancia gelatinosa que entonces se mezcla, por ejemplo, con una resina de melamina y se reticula sobre el material recubierto mediante calentamiento.

20 Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención es el almacenamiento sin problema alguno, el transporte, la insensibilidad al agua, la estabilidad a las heladas y la estabilidad al almacenamiento de las etapas de prepolímero sólidas.

Las dispersiones de poliuretano-(urea) obtenidas según el procedimiento de la presente invención están disponibles para los mas distintos campos de aplicación. Se pueden emplear, por ejemplo, para el apresto del cuero o también para el recubrimiento de los mas distintos materiales, entre otros también para el recubrimiento de textiles. Aquí se pueden emplear, por ejemplo, como capa de cobertura. Importantes terrenos de aplicación es su empleo como adhesivo o como laca. Otras posibilidades de aplicación se encuentran, por ejemplo, en el terreno de los aprestos de fibras de vidrio, agente auxiliar de dispersión, cimpregnaciones de fibras y textiles. Estos productos se pueden considerar también como aditivos a dispersiones de materiales sintéticos o como aglutinantes para por ejemplo, serrin de corcho o de madera, fibras de vidrio, amianto, materiales similares al papel, residuos de plasticos y de goma y materiales cerámicos.

Ejemplo 1

Preparado:

280 g de éter de óxido polipropilénico iniciado sobre
bifenol A (Peso molecular 570) (PA)
51,1 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4
y NaHSO_3 (peso molecular 425) (AD) al 75 % en tolueno
131,9 g de hexametileno (1,6)-diisocianato (H)
25,7 g de úrea

Realización

Al poliéter (PA) deshidratado a 110°C y sulfo-

5 natodiol (AD) se le agrega a 60°C el diisocianato (H). La mezcla de reacción se agita a unos 60°C hasta que se haya alcanzado un valor NCO de un 4.4 %. Después se calienta la fusión a 120° y se agrega la úrea. A continuación se sigue agitando esta mezcla de reacción a 130°C hasta que la fusión esté libre de NCO.

10 El producto se vierte a 130 hasta 140°C sobre una placa de metal. El peso molecular medio asciende a 2225. El punto de plastificación del producto se encuentra en 60°C. A 87°C se dispone de una fusión. El producto se puede desmenuzar con un martillo o en un molino. El contenido del oligourethane sólido en SO₂[⊖] es de 19 miliequivalentes/100 g.

15 El granulado del producto se puede dispersar en agua a temperatura ambiente con un simple agitador de hélice (por ejemplo, en una dispersión aproximadamente al 30 %) y a continuación mezclar con 72 g de formaldehído acuoso al 30 %. El proceso de dispersión se acelera por temperaturas más elevadas. A continuación se calienta la dispersión durante 1 hora a 70°C.

20 La dispersión no sedimentante obtenida tiene una viscosidad en la copa Ford (tobera de 4 mm) de unos 20 segundos. Seva a una película translúcida, dura y clara. Se puede emplear para el apresto de cuero.

Resistencia a la tracción: 250 Kp/cm²

25 Alargamiento a la rotura: 220 %

Dureza Shore A: 62

Ejemplo 2Preparado:

- 319 g de éter de óxido polipropilénico iniciado sobre
bisfenol A (Peso molecular 570) (PA)
- 5 58,2 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4
y NaHSO_3 (Peso molecular 425) (AD) al 75 % en tolueno
- 32 g de polimetilsiloxano con dos grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ en posición
final y un contenido en hidroxilo de 3 % en peso
- 174,1 g de hexameten-(1,6-diisocianato)
- 10 43,5 g de úrea

Realización: véase el ejemplo 1

- El granulado está mas fluido que en el ejemplo 1.
La elaboración del granulado transcurre análogo al ejemplo 1.
El punto de plastificación se encuentra en unos 70°C . A par-
tir de 85° se dispone de una fusión. El peso molecular medio
15 asciende a 1690. El contenido en grupos SO_3^- del oligoureta-
no sólido se encuentra en 16,8 miliequivalentes/100g.

- El sólido "se disuelve" facilmente en agua a una
dispersión y se puede reticular como en el ejemplo 1 en la
20 fase acuosa. La película es dura y clara y presente una fric-
ción deslizante superficial muy reducida.

Ejemplo 3Preparado

- 473,4 g de Poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etilengli-
col (Peso molecular 1657) (PAA)
- 25

Las unidades de óxido etilénico presentes en tales poliésteres prácticamente no contribuyen a la hidrofilia del oligourethane y por lo tanto no contribuyen tampoco en el cálculo del contenido en unidades de óxido etilénico esencial según la presente invención.

5 Las unidades de óxido etilénico en que se basa el cálculo de este contenido esencial según la presente invención de unidades de óxido etilénico son siempre las unidades de óxido etilénico dentro de la cadena de polialquilen-poliéter.

10

73,43 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y NaHSO_3 (Peso molecular 425) (AD) al 75 % en tolueno
 97,66 g de hexameten-(1,6)-diisocianato
 20,94 g de úrea

15 Realización: véase el ejemplo 1

El sólido comienza a plastificar a 69°C . A 86°C se dispone de una fusión. El peso molecular medio asciende a 3860. El contenido en grupos SO_3^- del oligourethane sólido se encuentra en 20 miliequivalentes/100 g. El producto enfriado se disuelve en agua desionizada a una dispersión al 30 % (también posible al 50 % por ejemplo), se mezcla con 80 g de formaldehído (solución acuosa al 30 %) y se calienta brevemente a 70°C .

20

Se obtiene una dispersión con una viscosidad de unos 20 cP. La dispersión presenta en luz translúcida un efecto de Tyndall.

25

La dispersión es adecuada como imprimación para

el cuero. Se ca a una película elástica, translúcida clara.

Ejemplo 4

Preparado:

- 473,4 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etilenglicol (peso molecular 1657) (PAA)
- 5 73,4 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y NaHSO_3 (peso molecular 425) (AD) al 75 % en tolueno
- 86,7 g de toluilendiisocianato 2,4/2,6-isómero como 65:35 (T 65)
- 10 10,5 g de úrea

Realización:

- Al éster (PE) deshidratado en vacío a 120°C y sulfonatodiol (AD) se agrega a 60°C el diisocianato (T 65) y a esta temperatura se deja reaccionar hasta alcanzar un
- 15 valor NCO de 1,9 %. El tiempo de reacción asciende a unas 2,5 horas. Después se calienta a 120°C y la urea se agrega a la fusión. Se sigue agitando durante aproximadamente 1 hora a unos 135°C . A continuación se vierte la fusión caliente
- 20 sobre una chapa y se enfría a temperatura ambiente. El punto de plastificación se encuentra en unos 106°C . El peso molecular medio asciende a 7400. El contenido en grupos SO_3^- del oligouretano sólido se encuentra en 20,7 miliequivalentes/100 g.

Elaboración:

- 25 100 g del sólido se disuelven en 233 g de agua

y se mezcla con 15 g de formaldehído acuoso al 30 %. Después de breve calentamiento a 70°C se extiende una película con la dispersión. La película es clara y dura. Ya no se disuelve por el agua.

5 Ejemplo 5

Preparado:

351,5 g de poliéster de ácido ftálico-etilenglicol (Índice OH 287) (PA)

51 g de producto de adición de NaHSO₃ en 2-butendiol-1,4-propoxilado (peso molecular 425) (AD)

10

239,9 g de hexametilendiisocianato (H)

51,4 g de úrea

Realización:

A los dioles (PA) y (AD) deshidratados a 120°C se agrega a 40°C el diisocianato (H) y la mezcla de reacción se deja reaccionar a 60°C hasta un contenido en NCO de un 6 %. Después se calienta a 120°C y se agrega la úrea. Se sigue agitando durante 1 hora a 135°C. A continuación se vierte la fusión caliente sobre una chapa y se enfría a temperatura ambiente. El punto de plastificación se encuentra en 92°C. A 118°C se dispone de una fusión. El peso molecular medio asciende a 1620. El contenido en grupos SO₃[⊖] del oligoureano sólido se encuentra en 17,3 miliequivalentes/100 g.

15

20

Elaboración:

25

100 g del sólido se disuelven en 233 g de agua y

se mezcla con 70 cc de formaldehido al 30 %. Después de un breve calentamiento a 70°C se extiende una película de la dispersión. La película está clara y sólida. Ya no se disuelve en agua. La viscosidad en la copa Ford (4 mm) de la dispersión asciende a 11,3 segundos.

Ejemplo 6

Preparado:

319 g de un éter de óxido polipropilénico iniciado sobre bisfenol A (Índice OH 197) (PPA)
 10 124 g de agente de dispersión A
 175,7 g de hexametilendiisocianato-(1,6)
 54,3 g de úrea

Agente de dispersión A:

Al producto de reacción de un éter de óxido polietilénico iniciado sobre butanol con hexametilendiisocianato-(1,6) (NCO/OH = 2:1) se añade N,N-dietanolamina (NCO/NH = 1:1). El peso molecular asciende a 2250. La proporción en óxido etilénico asciende aproximadamente a un 88 % en peso.

Realización:

20 El poliéster (PPA) y el agente de dispersión A se deshidratan. A 60°C se agrega el hexametilendiisocianato-(1,6). A esta temperatura se deja reaccionar el prepolímero hasta un valor NCO de un 5,9 %. Se calienta a 120°C y después se introduce y agita la úrea. Después de un tiempo de reacción de 1 hora
 25 a 135°C se vierte la fusión caliente sobre una placa y se

enfria a temperatura ambiente. El punto de plastificación del material sólido asciende a 60°C. A 82°C se dispone de una fusión. El peso molecular medio asciende a 1490. El contenido en unidades óxido etilénico del oligouretano dentro de la cadena de óxido polialquilénico se encuentra en un 16 % en peso.

Elaboración:

100 g del material sólido se disuelven en 233 g de agua y se mezcla con 30 g de formaldehído acuoso al 30 %. Después de calentar brevemente a 70°C se extiende una película de la dispersión. La película es clara y dura. La dispersión es adecuada como apresto para el cuero.

El contenido en sólidos de la dispersión asciende a un 29,5 %. La viscosidad en la copa de Ford (4 mm) es de 14,0 segundos.

Ejemplo 7

15 Preparado:

285 g de un éter de óxido polipropilénico iniciado sobre bisfenol A (Indide OH 197) (PPA)

70,8 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y NaHSO₃ (peso molecular 425) (AD) al 72 % en tolueno

20 145,8 g de hexametildiiisocianato-(1,6)

46,3 g de N,N-dimetiletanolamina

Realización: véase el ejemplo 1

El peso molecular medio asciende a 203L. El contenido en grupos SO₃⁻ del oligouretano sólido se encuentra en 25 22,7 miliequivalentes/100 g. El punto de plastificación es de

50°C. A 62°C se dispone de una fusión. El material sólido se disuelve bien a temperatura ambiente en agua. La solución que se forma da una película blanda. La solución se hace reaccionar con formaldehído y se calienta a 70°C. La película obtenida de esta dispersión (sólidos 30 %) es solo poco mas dura. El mismo hallazgo se hizo en un ensayo análogo. El sólido tenía sin embargo un peso molecular medio de 3759 y un punto de plastificación de 78°C. A 100°C es ya una fusión. Este sólido se disuelve con dificultad en agua pero conduce a películas mas duras. La reacción con formaldehído muestra solo un reducido endurecimiento en la película.

Ejemplo 8

Preparado

285 g de un éter de óxido polipropilénico iniciado sobre bisfenol A (Índice OH 197) (PPA)
 26,8 g de ácido dimetilolpropiónico (DMPA)
 176,4 g de hexametilendiisocianato-(1,6) (H)
 44,1 g de úrea

Realización: véase el ejemplo 1

El punto de plastificación se encuentra en 81°C. A 102°C se dispone de una fusión. El peso molecular medio asciende a 1450. El contenido en grupos COO⁻ del oligoureano se encuentra en 37,6 miliequivalentes/100 g.

El sólido se puede disolver muy bien en agua a temperatura ambiente si por 100 g de sólido se agregan unos 2,6 g de una solución acuosa al 25 % de amoníaco. Después de

que el producto se haya disuelto se introducen por 100 g de sólidos 18,6 g de una solución acuosa al 30 % de formaldehído y se agita. La viscosidad en la copa de Ford (tobera de 4 mm) es de 25,6 segundos con un contenido en sólidos de un 38 %.

5 La película endurecida a 140°C es dura y clara. La dispersión es adecuada como acabado para cuero y textil.

El sólido se puede obtener también haciendo reaccionar primeramente el poliéter (PPA) con el diisocianato (H) e introduciendo y agitando a un valor NCO de un 10,5 % el compuesto diol (DMPA) y dejando reaccionar hasta un valor NCO de un 6 % antes de hacer reaccionar la úrea. El punto de fusión de este sólido es idéntico al obtenido según el primero de los procedimientos.

Ejemplo 9

15 Preparado:

361 g de un poliéster de ácido adípico/butandiol

(Índice OH 51,3) (PE)

54 g de agente de dispersión B

16,2 g de N-metildietanolamina

20 82,5 g de hexametildiisocianato-(1,6) (H)

20,9 g de úrea

Agente de dispersión B:

Al producto de reacción de un éter de óxido polietilénico iniciado sobre butanol, que contiene aproximadamente un 10 % de grupos polipropilénicos, con hexametildiisocianato-(1,6) (NCH/OH = 2:1) se añade N,N-dietanolamina

(NCO/NH = 1:1). El peso molecular asciende a 2250. La proporción en óxido etilénico asciende aproximadamente a un 77 % en peso.

Realización

5 El poliéster (PE) y el agente de dispersión B se deshidratan. A 60°C se introducen y agitan primeramente la N-metildietanolamina y a continuación el diisocianato (H). A esta temperatura se deja reaccionar la mezcla hasta un valor NCO de un 2,7 % y entonces se agrega la urea a la fusión. Se
10 calienta durante 1 hora a 130°C. La fusión se vierte entonces sobre una placa.

El punto de plastificación se encuentra en 48°C a 56°C se dispone de una fusión. El peso molecular medio del oligoureano se encuentra en 3070. Su contenido en unidades de óxido etilénico incorporadas dentro de la cadena de óxido polialquilénico se encuentra en un 7,7 % en peso.

El producto se disuelve fácilmente en agua si por 100 g de sólidos se disuelven en el agua de dispersión 1,1 g de un H_3PO_4 al 80 %.

20 Ejemplo 10

Preparado:

414,3 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etilén-glicol (Índice OH 268) (PAA)

65,2 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4
25 y $NaHSO_3$ (peso molecular 425) (AD) al 75 % en tolueno

67,5 g de hexametilendiisocianato-(1,6)

4,6 g de úrea

Realización: véase el ejemplo 6

5 El punto de plastificación del sólido se encuentra en 82°C. A 102°C se dispone de una fusión. El peso molecular medio es de 16520. El contenido en grupos SO_3^- del oligoureano sólido se encuentra en 21,5 miliequivalentes/100 g. El producto se puede disolver ampliamente en agua. El proceso de disolución es sin embargo considerablemente mas difícil

10 que en un oligómero con un peso molecular más bajo. Después de agitar aproximadamente durante unas 20 horas queda aproximadamente un 5 % del sólido como proporción sin disolver.

Ejemplo 11

Preparado:

15 319 g de un éter de óxido polipropilénico iniciado sobre bisfenol A (Índice OH 197) (PPA)

45 g de agente de dispersión B

41,3 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y NH_2SO_3 (peso molecular 425) (AD), al 72 % en tolueno)

20

174,7 g de hexametilendiisocianato-(1,6)

49,1 g de úrea

Agente de dispersión B

25 Al producto de reacción de un éter de óxido poli-
etilénico iniciado sobre butanol, que contiene aproximadamente

un 10 % de grupos óxido polipropilénico, con hexametildiisocianato-(1,6) en proporción NCO/OH = 2:1 se añade N,N-dietanolamina (NCO/NH = 1 : 1). El peso molecular asciende a 2250. La proporción en óxido etilénico asciende aproximadamente a un
 5 77 % en peso.

Realización: véase el ejemplo 1

El sólido se vuelve blando a 60°C, a 82°C está presente como fusión. El peso molecular medio asciende a 1509. A 200 g de una dispersión al 30 % se agregan 20,5 g de una
 10 solución acuosa al 30 % de formaldehído. La viscosidad de la copa de Ford (tobera de 4 mm) de esta dispersión es de 13 segundos. La película se que calienta a 140°C es muy dura y clara . El producto es adecuado como apresto del cuero.

Ejemplo 12

15 Preparado:

319 g de un éter de óxido polipropilénico iniciado sobre
 bisfenol A (Índice OH 197) (PPA)
 58,4 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4
 y NaHSO₃ (peso molecular 425) (AD) al 75 % en tolueno
 20 155,9 g de hexametildiisocianato-(1,6) (H)
 41,26 g de glicido

Realización:

El poliéster (PPA) y el diol (AD) se deshidratan y a 60°C se hace reaccionar con el diisocianato (H). Al al-

canzar un valor NCO de 4,3 (20 horas) se introduce y agita el glicido en la fusión. Se calienta durante 1 hora a 100 hasta 110°C y la fusión se vierte sobre una placa.

5 El punto de plastificación se encuentra en unos 50°C. A 62°C se dispone de una fusión. El peso molecular medio es de 2008. El sólido se puede disolver a temperatura ambiente muy bien en agua. La película sin reticular de esta dispersión es pegajosa. A 200 g de una dispersión al 30 % se agregan 1,7 g de dietilentriamina. El sólido de esta dispersión reticulada altamente viscosa es de un 33 %. La película está blanda pero seca. Su esponjamiento en volumen asciende 10 después de 24 horas solo a un 6 %.

Ejemplo 13

Preparado:

15 90,75 g de producto de adición de 2-butandiol-1,4 y NaHSO_3
(peso molecular 425) (AD) al 84,3 % en acetona
135 g de butandiol-1,4 (BD)
564,5 g de hexametildiisocianato-(1,6) (H)
215,6 g de etanolamina

20 Realización:

El producto de adición (AD) se libera de la acetona y a 80°C se mezcla con butandiol. A la mezcla homogénea se le agrega a 50°C lentamente el diisocianato (H). Cuando se ha alcanzado un valor NCO de un 18 % (unas 2 horas, 55°C) 25 se gotea a 60°C la etanolamina. La reacción es fuertemente exotérmica. La fusión se calienta a 130°C y después se vierte

en caliente sobre una placa.

El sólido es a 142°C blando y se presenta a 150°C como fusión. El peso molecular medio calculado asciende a 562.

5 El sólido se puede dispersar en agua. Con un contenido en sólidos de un 15 % tiene la dispersión una viscosidad en la copa de Ford (tobera de 4 mm) de 11 segundos.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, 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

1.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos a base de prepolímeros oligómeros, libres de grupos NCO, y agentes de reticulación, caracterizado por prepolímeros oligómeros, libres de grupos NCO, sólidos, estables al almacenamiento, constituidos de: a) di- y/o triisocianatos, en caso dado bajo empleo simultaneo de monoisocianatos y b) compuestos como mínimo con un reactivo con respecto a los grupos isocianato en el sentido de una reacción de adición, donde como componente a) ó b) se emplearon, simultaneamente, compuestos que contienen grupos iónicos y/o grupos transformables en grupos iónicos y/o unidades hidrófilas de fórmula $-CH_2-CH_2-O-$ y donde en caso dado se emplearon simultaneamente compuestos que, además de como mínimo un grupo reactivo con respecto a grupos isocianato, contienen grupos reactivos que bajo las condiciones de reacción no reaccionan con respecto a los grupos isocianato, pero son accesibles a una reacción de reticulación con un agente de reticulación, y donde, por lo demás, la clase y la cantidad de los componentes de sintetización se seleccionan de manera que los prepolímeros: i) tengan un peso molecular medio de menos de 20.000 y ii) contengan 4 a 120 miliequivalentes por 100 g de grupos iónicos o bien grupos transformables en grupos iónicos y/o 2 a 20 % en peso de unidades de fórmula $-CH_2-CH_2-O-$, se introducen, a temperatura por debajo del punto de plastificación del prepolímero, en forma de trozos o de polvo basto, en agua, o se recubren con agua, donde en caso dado los grupos presentes transformables en grupos

iónicos antes, durante o después de la reunión de los pre-
polímeros con el agua, en caso dado como mínimo parcialmente,
se transforman en forma en si conocida en grupos iónicos,
y la dispersión estable al almacenamiento, que se forma es-
5 pontaneamente, a continuación de esto se aplica sobre un sus-
trato y se seca, donde mediante adición de un agente de reti-
culación adecuado antes, durante o después de la aplicación,
se cuida de una reticulación de la estructura laminar que fi-
nalmente se ha obtenido.

10 2.- Procedimiento para la obtención de po-
liuretanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la
presente Memoria.

Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

15

Madrid, 24 SET. 1955
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

SOMER ACEBO Y MUÑOZ
Firmado: L. Gasca Fernández

