

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

451818 A1

10 ES	11 NUMERO
21	
22	FECHA DE PRESENTACION
	26.9.75

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 25 43 093.7	26.9.75	República Federal Alemana.
Int. CI. <sup>3</sup> C08G 18/00, C07C 139/12		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE ADICION DE BISULFITO DE PREPOLIMEROS DE POLIISOCIANATOS.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Marcel Petinaux, Dieter Dieterich, Roland Nast, Friedrich Reich.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de compuestos de adición de bisulfito conteniendo prepolímeros de poliisocianato libres de grupos isocianato, que se efectúa bajo ausencia de disolventes orgánicos.

5 Ya se conoce la obtención de productos de adición de isocianatos y sales ácidas del ácido sulfuroso en fase acuosa (patente alemana 859 156). Este procedimiento de obtención se refiere a la reacción de mono- y poliisocianatos de peso molecular relativamente bajo. También es conocido (publicación alemana DOS 2 307 563), que los productos de adición de bisulfito de prepolímeros de poliisocianato de mayor peso molecular no se pueden obtener bajo estas condiciones. La transformación de los prepolímeros de poliisocianato de mayor peso molecular en los productos de adición de bisulfito solamente se realiza cuando  
10 a la fase acuosa se le agregan cantidades mayores de disolventes orgánicos miscibles con agua. Este procedimiento resulta complicado en la práctica, ya que el empleo de disolventes orgánicos trae consigo una serie de desventajas, tales como, por ejemplo, los costes del disolvente, los gastos para su recuperación, la combustibilidad del disolvente y la toxicidad de los vapores del disolvente. El rendimiento volumen-tiempo de un procedimiento de éstos y, por lo tanto, su economía es extraordinariamente insatisfactorio.  
15  
20

25 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se pueden eliminar estas desventajas si para la obtención de los productos de adición de bisulfito de prepolímeros de poliisocianato se emplean prepolímeros no iónicamente hidrofilados. La reacción de los prepolímeros así modificados con los bisulfitos salinos se desarrolla entonces a temperatura ambiente, sin la adición de  
30 disolventes orgánicos al agua, con lo que se obtienen soluciones

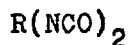
homogéneas acuosas de los productos de adición de bisulfito de prepolímeros de poliisocianato. Por lo tanto, este nuevo procedimiento permite la obtención de productos de adición de bisulfito de prepolímeros de poliisocianato en forma extremadamente sencilla.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de productos de adición de bisulfito de prepolímeros de poliisocianato por reacción de los prepolímeros de poliisocianato con bisulfitos solubles en agua, caracterizado porque

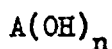
a) como prepolímeros de poliisocianato se emplean productos de reacción conteniendo grupos libres de isocianato de poliisocianatos orgánicos de bajo peso molecular con cantidades en defecto de compuestos polihidroxílicos orgánicos, que se han modificado por la incorporación de grupos hidrófilos no iónicos, de manera que los prepolímeros de poliisocianato sean emulsionables en agua y

b) la reacción con los bisulfitos se efectúa en fase acuosa sin la adición de disolventes orgánicos.

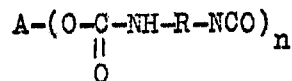
En los prepolímeros de poliisocianato a emplear en el procedimiento de la presente invención se trata de productos de reacción que llevan grupos isocianato en posición final de cantidades en exceso de diisocianatos de fórmula



con poliéterpolioles de fórmula



Estos productos de reacción corresponden a la fórmula



En estas fórmulas significan:

A un resto tal y como se obtiene por eliminación de los grupos hidroxilo de un óxido polialquilénico-poliol n-funcional que tiene un peso molecular de 500-8000, preferentemente 1000-6000  
5 y cuyos segmentos de óxido alquilénico se componen en un 5-100, preferentemente un 8-70 y en especial un 8-30 % de segmentos de óxido etilénico y cuyos restantes segmentos de óxido alquilénico son segmentos de óxido propilénico, óxido butilénico o segmentos de óxido estirénico, preferentemente segmentos de  
10 óxido propilénico;

R significa un resto tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato orgánico del peso molecular en la zona de 112-1000, preferentemente un resto hidrocarburo alifático con 4-12 átomos de carbono, un resto hidrocarburo  
15 cicloalifático con 6-15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6-15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7-15 átomos de carbono, con especial preferencia un resto hidrocarburo, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de hexametildisocianato ó 2,4- ó  
20 bien 2,6-diisocianatotolueno;

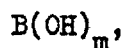
n representa un número entero de 2 - 4, preferentemente 2 - 3.

La obtención de los poliéterpoliols  $A(OH)_n$  se efectúa preferentemente por la alcoxilación en sí conocida en el sentido de una reacción de adición de óxido alquilénico de una molécula  
25 de partida n-valente bajo empleo de óxido etilénico y, en caso dado, óxido propilénico, de los óxidos butilénicos isómeros, óxido estirénico, preferentemente óxido propilénico, empleándose los mencionados óxidos alquilénicos en secuencia arbitraria o también en mezcla. Preferentemente se emplean óxido etilénico y  
30 óxido propilénico en secuencia arbitraria o en mezcla y ésto en cantidades tales, de manera que los segmentos de óxido alquilé-

5 nico del poliéterpoliol correspondan a la composición de arriba. Tienen aquí especial preferencia los poliéterpolioles que muestran en posición final segmentos de óxido polietilénico en una cantidad que corresponde a un 8-30 % de la cantidad total de las unidades de óxido alquilénico. Además de los mencionados óxidos alquilénicos se pueden emplear simultáneamente en la obtención de los poliéteres también tetrahidrofurano.

Moléculas de partida preferentes son aquéllas de fórmula

10



donde B significa hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático con 2-18, preferentemente 2-6 átomos de carbono y m, en el caso de que B represente un resto hidrocarburo, es idéntico a n o bien en el caso de B = hidrógeno significa 1.

15

Además de tales moléculas de partida preferentes entran en consideración compuestos arbitrarios n-valentes adecuados para la adición de óxidos alquilénicos en el sentido de la reacción de adición de óxido alquilénico. El peso molecular del iniciador se selecciona aquí, sin embargo, preferentemente de manera que en el poliéterpoliol  $A(OH)_n$  la proporción de las cadenas de óxido polialquilénico ascienda como mínimo a un 80 % en peso, referido al peso total del poliéterpoliol.

20

25 Isocianatos  $R(NCO)_2$  adecuados, son, por ejemplo, etilen-diisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-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, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-30 1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-di-

fenilmetandiisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato.

5                   En principio, también es posible emplear en el procedimiento de la presente invención prepolímeros de poliisocianato que hayan sido obtenidos empleando poliisocianatos de mayor funcionalidad, por ejemplo, empleando trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato o empleando polifenil-polimetilen-poliisocianatos,  
10 tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874 430 u 848 671.

                  Moléculas de iniciación adecuadas para la obtención de los poliéterpolioles son, por ejemplo, agua, etilenglicol,  
15 1,2-propandiol, trimetilenglicol, 1,2-butandiol, 2,3-butandiol, tetrametilenglicol, glicerina, 1,2,6-hexantriol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritrita o también moléculas iniciadoras que lleven nitrógeno, tales como, por ejemplo, trietanolamina, etilendiamina, anilina o aminoetanol. En principio también es posible emplear moléculas iniciadoras aromáticas, tales como, por ejemplo, resorcina o bisfenol A.  
20

                  Los prepolímeros de poliisocianato adecuados para el procedimiento de la presente invención se obtienen según el conocido procedimiento de poliadición de poliisocianato por reacción de poliisocianato en exceso con los poliéter-polioles hidrófilos. Según el empleo del producto de adición de bisulfito puede ser conveniente separar el poliisocianato en exceso después de la reacción, por ejemplo, por evaporación en capa delgada en alto vacío del prepolímero de poliisocianato para obtener así  
25 un poliisocianato ampliamente libre de monómeros. Este proceso  
30

de trabajo adicional no es, sin embargo, imprescindible para el procedimiento de la presente invención.

Como ya se ha mencionado, los prepolímeros de poliisocianato preferentes son aquéllos cuyo componente poliéter contiene de un 8 a 30 % de segmentos de óxido de etileno  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ , referido al contenido total de segmentos de óxido alquilénico. Estos prepolímeros de poliisocianato preferentes son insolubles en agua debido a su baja proporción de segmentos de cadena hidrófilos y son, por el contrario, ampliamente hidrófobos.

Por lo tanto, resulta sorprendente que especialmente esta reducida modificación hidrófila sea suficiente para poder trabajar según la presente invención sin disolvente.

Los prepolímeros de poliisocianato a emplear en el procedimiento de la presente invención se pueden hacer reaccionar con soluciones acuosas de bisulfito tanto con como también sin agentes auxiliares de emulsión. A este respecto la naturaleza del catión del bisulfito empleado es inesencial. Importante es sólo que se empleen bisulfitos solubles en agua. Preferentemente se emplean bisulfito sódico, potásico o amónico en forma de su solución acuosa. Al mezclar los reactantes se forma primeramente una emulsión. La reacción de los grupos isocianato con los aniones de bisulfito se desarrolla más rápidamente contra más hidrófilo sea el poliéter de partida, transformándose la emulsión lentamente en una solución homogénea clara. Según el poliolpoliéter y poliisocianato empleado también es posible obtener soluciones turbias. Se obtienen soluciones de producto de adición de bisulfito homogéneas que se pueden diluir arbitrariamente con agua.

Como emulsionantes adecuados para el procedimiento de la presente invención se pueden emplear todas las sustancias ten

sioactivas usuales en el mercado, que sirvan para la obtención de emulsiones de aceite-en-agua.

Se pueden emplear, por ejemplo, compuestos que lleven unidades hidrocarburo hidrófobas no iónicas y unidades de polietilénátterglicol hidrófilas, tales como, por ejemplo, 3-bencil-4-hidroxi-bifenilpoliglicoléter o también emulsionantes iónicos, tal como, por ejemplo, la sal sódica de un sulfato parafínico usual en el mercado o las mezclas de estos agentes auxiliares de emulsión. Las cantidades de emulsionante a emplear se encuentran en la zona de 0 a 20 % en peso, referido a la cantidad de prepolímero y preferentemente entre un 0 y 10 % en peso.

Para los fines de la invención deberá ser la concentración total en aniones de bisulfito suficiente para hacer reaccionar todos los grupos isocianato presentes debiendo encontrarse preferentemente un ligero exceso. Tiene especial preferencia una proporción de 1,01 hasta 1,5 : 1 de moles de anión de bisulfito con respecto a los equivalentes NCO. Sin embargo, naturalmente también es posible hacer reaccionar sólo una parte, por ejemplo, un 60-90 % de los grupos NCO con bisulfito, especialmente cuando se quiere evitar la presencia de sal en exceso. El contenido de sólidos de productos de adición de bisulfito en las soluciones obtenidas según el procedimiento de la presente invención se encuentra entre un 1 y 80 %, preferentemente, sin embargo, entre un 20 y 60 %. En este margen de concentración se pueden hacer reaccionar los correspondientes prepolímeros de poliisocianato sin adición de facilitadores de la solución orgánicos con soluciones de aniones de bisulfito a sus productos de adición de bisulfito.

Según las necesidades y finalidades de aplicación se pueden introducir en estas soluciones de producto de adición

de bisulfito aditivos hidrosolubles o emulsionables en agua, que sirvan para el almacenamiento de las soluciones, el ajuste del pH, de la viscosidad, de la claridad, de la fluidez y similares. Por ejemplo, es conveniente, para lograr una estabilidad al almacenamiento suficiente de las soluciones del producto de adición de bisulfito ajustar el pH de la solución en la zona ácida en un pH de  $\leq 3$ . Esto se efectúa, por ejemplo, mediante adición de un 0,5 hasta 5 % en peso, referido al peso total, de ácidos inorgánicos fuertes u orgánicos, tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido para-toluenosulfónico. El ajuste del pH a la zona fuertemente ácida se puede lograr, sin embargo, también mediante adición de peróxido de hidrógeno, con lo que los aniones de bisulfito existentes en exceso se oxidan a los correspondientes aniones de bisulfato fuertemente ácidos.

Las soluciones de producto de adición de bisulfito así estabilizadas son casi ilimitadamente estables al almacenamiento a temperatura ambiente.

Las soluciones acuosas de los productos de adición de bisulfito de prepolímeros de poliisocianato obtenidos según el procedimiento de la presente invención se emplean en todos los terrenos donde se han de emplear prepolímeros de poliisocianato enmascarados hidrosolubles. Debido al fácil y económico acceso a estos productos de adición de bisulfito resulta su aplicación especialmente atractiva. Sean mencionadas, por ejemplo, las aplicaciones como aglutinante para placas de virutas prensadas, adhesivos, agentes de impregnación para materiales sintéticos, agentes humectadores para emulsiones, dispersiones o soluciones acuosas de condensados previos reactivos con grupos isocianato, donde bajo los efectos de temperatura más alta o vapor se desarrolla un endurecimiento.

Especialmente adecuadas son las soluciones de producto de bisulfito obtenidas según el procedimiento de la presente invención como apresto para estructuras laminares textiles de fibras naturales o sintéticas así como de sus mezclas. Permiten una mejora de las propiedades de uso, del tacto, de la estabilidad superficial, del comportamiento a las arrugas, de la elasticidad y, por lo tanto, de recuperación, la resistencia a la abrasión, así como una disminución de la tendencia a la formación de pelotillas y estirados de malla (Snags) de los artículos fabricados de las estructuras laminares.

Estos efectos presentan una alta estabilidad contra los tratamientos de lavado y limpiezas químicas.

Las soluciones de producto de adición de bisulfito se emplean preferentemente, como es sabido (publicación alemana DOS 2 307 563), para mejorar la estabilidad de forma y apresto de antienmarañado para mercancías tejidas y tricotadas de lana y mezclas de lana. Los productos de adición de bisulfito, que se han obtenido según el nuevo procedimiento descrito se destacan por unos efectos libres de enmarañado en el ennoblecimiento de la lana comparable con aquél de, por ejemplo, productos de adición de bisulfito hidrófobos convencionales.

Para lograr efectos especiales se pueden combinar los productos de adición de bisulfito con otros aprestos, tales como, por ejemplo, dispersiones de material sintético (a base de acrilato o de poliuretano, y otros), con plastificadores, agentes antiarrugas, agentes antideslizantes, antielectroestáticos, agentes de hidrofilización, agentes de fobización, etc. La estabilidad al lavado y a la limpieza química de los efectos que se logran con las dispersiones de acrilato y poliuretano son claramente destacadas mediante la adición de la solución de producto

de adición de bisulfito.

Los productos del procedimiento de la presente invención obtenidos de los productos de partída preferentes son, debido a su reducida proporción de componentes de sintetización hidrófilos suficientemente hidrófobos para garantizar buenos efectos de apresto, también después de varios lavados.

Ejemplo 1

Se prepara un prepolímero de poliisocianato hidrofili-  
zando haciendo reaccionar 2500 g de un poliéterpoliol trifuncio-  
nal iniciado con trimetilolpropano, del índice OH 56,8, cuyos  
segmentos de óxido alquilénico se componen en un 17 % de segmen-  
tos de óxido etilénico dispuestos en posición final y de un 83 %  
de segmentos de óxido propilénico, con 1270 g de hexametilendi-  
socioanato durante 2 horas a 120°C. El hexametilendiisocianato  
en exceso se separa ampliamente en vacío por destilación de capa  
delgada, obteniéndose un prepolímero de poliisocianato con un  
3,64 % de NCO. 275 g de este prepolímero de NCO se presentan  
con 28 g de una solución de emulsionante convencional (solución  
acuosa al 50 % de una mezcla de partes iguales de un sulfato de  
parafina y de un derivado de fenol oxietilado); 28 g de disulfito  
sódico y 640 g de agua y se mezcla durante 10 minutos a una  
velocidad de giro de 2800 rpm. Se forma primeramente una emul-  
sión estable, que lentamente se transforma en el transcurso de  
4 horas en una solución homogénea. Se obtiene una solución de  
producto de adición de bisulfito al 30 %, ligeramente turbia,  
totalmente diluible en agua.

Ejemplo 2

Se prepara una solución de producto de adición de bisulfito al 50 % mezclando 458 g del prepolímero de poliisociana-

5 to obtenido en el ejemplo 1 con 46 g de la solución de emulsio-  
nante mencionada en el ejemplo 1, 46 g de disulfito sódico y  
420 g de agua. Después de reposar durante la noche se obtiene  
una solución de producto de adición de bisulfito acuosa clara,  
que se puede diluir arbitrariamente con agua. La estabilidad al  
almacenamiento de esta solución es ilimitada, si se introducen  
y agitan 30 g de ácido para-toluenosulfónico.

Ejemplo 3

10 Una solución de producto de adición de bisulfito al  
50 % del mismo prepolímero de poliisocianato obtenido en el ejem-  
plo 1 se prepara por reacción de 230 g de este prepolímero con  
23 g de bisulfito sódico en 232 g de agua sin adición de emul-  
sionante. Después de reposar durante la noche se obtiene una  
solución de producto de adición de bisulfito turbia pero homogé-  
15 nea.

Ejemplo 4

Análogo al ejemplo 1 se preparan prepolímeros de poli-  
isocianato liberados de hexametildiisocianato en exceso a base  
de los siguientes polioli poliéteres:

Prepolímero	Base de poliolspoliéter			
	Funcionalidad	OHZ	Número de segmentos de óxido etilénico en %, referido al número total de segmentos de óxido alquilénico	
5				
A	3	56,3	20	
B	4	56,9	20	
C	2	109	20	
10	D	3	58	25
E	4	59,9	25	
F	3	56,5	30	
G	3	57,6	55	
H	3	34	73	

15 Los prepolímeros A hasta H se pueden hacer reaccionar según los procedimientos indicados en los ejemplos 2 y 3 con disulfito sódico a las correspondientes soluciones de producto de adición de bisulfito al 50 %.

Ejemplo 5

20 Para destacar el carácter suficientemente hidrófilo necesario según la presente invención de los prepolímeros de poliisocianato empleados se prepararon los siguientes prepolímeros de NCO:

Prepolímero	Base de polioliopoliéter		
	Funcionalidad	OHZ	Número de segmentos de óxido etilénico en %, referido al número total de segmentos de óxido alquilénico
J	3	56	0
K	3	55,5	5

5

10

La reacción de estos dos prepolímeros de NCO a sus productos de adición de bisulfito no es posible según el procedimiento de la presente invención. Se observa una separación de fases de la mezcla de reacción presentando después de algunas horas la fase orgánica una masa esponjada totalmente insoluble en agua.

15

Ejemplo 6

20

290 g (0,1 mol) de un poliéterpoliol trifuncional, iniciado con trimetilolpropano, del índice OH 58, cuyos segmentos de óxido alquilénico se componen en un 25 % de segmentos de óxido etilénico y un 75 % de segmentos de óxido propilénico, se hacen reaccionar con 100 g (0,6 moles) de hexametilendiisocianato a 110°C durante 3 horas. La mezcla de reacción obtenida tiene entonces un valor NCO de un 9,25 % y se sigue elaborando sin destilación por capa delgada. 195 g de este prepolímero de poliisocianato se emulsionan con 19,5 g de la solución emulsificante mencionada en el ejemplo 1, 57 g de disulfito sódico en 233 g de agua. Después de reposar durante la noche se ha formado una solución acuosa homogénea, algo turbia, de la mezcla de producto de adición de bisulfito del prepolímero de NCO y del hexametilendiisocianato en exceso.

25

30

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.

5

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de productos de adición de bisulfito de prepolímeros de poliisocianato, por reacción de los prepolímeros de poliisocianato con bisulfitos solubles en agua, caracterizado porque

5

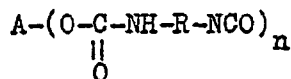
a) como prepolímero de poliisocianato se emplean productos de reacción que llevan grupos de isocianato libres de poliisocianatos orgánicos de bajo peso molecular con cantidades en defecto de compuestos polihidroxílicos orgánicos, que se han modificado por la incorporación de grupos no iónicos, hidrófilos, de manera que los prepolímeros de poliisocianato sean emulsionables en agua y

10

b) la reacción con los bisulfitos se efectúa en fase acuosa sin la adición de disolventes orgánicos.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como prepolímeros de poliisocianato se emplean aquéllos de fórmula general



donde A significa un resto, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos hidroxilo de un poliéterpoliol n-valente, que presenta un peso molecular de 500 hasta 8000 y cuyos segmentos de óxido alquilénico se componen en un 5-100 % de segmentos de óxido etilénico, R significa un resto divalente, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato orgánico del peso molecular 112-1000 y n representa un número entero de 2 - 4.

20

25

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el poliéterpoliol  $A-(\text{OH})_n$  empleado para la obten-

5 ción de los prepolímeros de poliisocianato representa un produc-  
to de alcoxilación en sí conocido de una molécula iniciadora  
n-valente en el sentido de una reacción de adición de óxido al-  
quilénico, con grupos capacitados para la adición de óxido al-  
10 quilénico, empleándose para la alcoxilación óxido etilénico y  
óxido propilénico en secuencia arbitraria o bien en mezcla en  
tales cantidades, de manera que los segmentos de óxido alquilé-  
nico del polialquilen-poliéter-poliol se compongan en un 8-70 %  
de unidades de óxido etilénico  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  y en un 92-30 % de  
unidades de óxido propilénico  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ .

4.- Procedimiento para la obtención de productos de  
adición de bisulfito de prepolímeros de poliisocianato, tal y  
como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 24 SET. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

Dr. GÜNTER HOFFMANN y MARCELO  
de la Dirección de Investigación Farmacéutica