

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES (10) (11) NUMERO 453,241 (10) A 1
(12) (13) FECHA DE PRESENTACION
11 NOV 1976

PATENTÉ DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 25 50 796.4	12.11.75	Rep. Federal Alemana
P 26 27 073.5	16.6.76	"
P 26 33 293.4	23.7.76	"

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

(74) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION IN SITU DE DISPERSIONES ACUOSAS

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)
Arthur Reischl., Gert Jabs., Alberto Carlos Gonzalez-Dörner

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de dispersiones de partículas finas, estable y de viscosidad relativamente baja de productos de poliadición de poliisocianato en compuestos que llevan grupos hidroxilo, y al empleo de tales dispersiones como componentes de partida para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

Ya son conocidos los productos de poliadición de diisocianato dispersados en poliéteres o poliésteres. Según las enseñanzas de la publicación alemana DAS 1 168 075 se hacen reaccionar diisocianatos con alcoholes primarios difuncionales en un poliéter o poliéster (peso molecular 500 - 3000) como agente de dispersión conteniendo el poliéter o bien el poliéster como mínimo dos grupos hidroxilo (exclusivamente secundarios) en la molécula. Según la publicación alemana DAS 1 260 142, en un polipropilenglicoléter, como agente de dispersión, se poliadicionan "in situ" los compuestos que contienen grupos NCO y NH. En los procedimientos mencionados se forman dispersiones de poliuretanos, poliúreas o bien polihidrazodicarbonamidas en compuestos polivalentes, de alto peso molecular, conteniendo grupos hidroxilo, que debido a su alta viscosidad, también con reducido contenido en sólidos, se recomiendan como agente espesador para los agentes auxiliares en los textiles o en el teñido.

Así tiene una dispersión aproximadamente al 10 (20) % de polihidrazodicarbonamida en un polipropilenglicoléter según la publicación alemana DAS 1 260 142 una viscosidad superior a 10.000 (200.000) cP a 25°C.

5 Esto corresponde a mas de 10 (200) veces la viscosidad del agente de dispersión puro. En un ensayo para obtener una dispersión al 40 % se presenta una solidificación de la mezcla de reacción antes de haber concluido la poliadiación. Las viscosidades altas con contenidos en sólidos

10 relativamente reducidos limitan extraordinariamente las posibilidades de empleo de los productos del procedimiento, ya que en muchos casos de aplicación no es posible emplear para su dosificación los dispositivos de dosificación usuales. En la preparación de materiales es

15 pumados de poliuretano, para los cuales se pueden emplear tales dispersiones según una proposición propia anterior (publicación alemana DOS 2 423 984), deben encontrarse las viscosidades de los productos de partida, por ejemplo, por debajo de 2500 cP si se han de utilizar las

20 máquinas de alta presión principalmente empleadas.

Según una ulterior proposición anterior (publicación alemana DOS 2 513 815) es posible preparar dispersiones ampliamente anhidro, de viscosidad relativamente baja, de poliúreas y/o polihidrazodicarbonamidas en poléteres que llevan grupos hidroxilo si la reacción de

25

poliadición se deja desarrollar en forma continua en mezcladores de paso de flujo. El procedimiento tiene la desventaja de que se precisa de una técnica de dosificación y de mezcla relativamente costosa que resulta antieconómica para las cargas de producción usuales; además, en algunos casos pueden causar considerables dificultades la evacuación del calor de reacción cuando se trabaja con una mayor concentración de sólidos.

Sin embargo se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que se pueden producir dispersiones estables con la viscosidad baja deseada, también en aparatos agitadores sencillos, si la poliadición se efectúa "in situ" en una mezcla de compuestos conteniendo grupos hidroxilo y una cantidad mayor de agua, y el agua se retira por destilación después de la reacción de poliadición.

Un contenido de agua de un 10, 15 ó 20 % en peso (referido a la cantidad total de poliéter y agua) aumenta por ejemplo la viscosidad de un polialquilen-éterglicol a 25° en 4, 8 o bien 50 veces el valor original (3.500, 7.300 o bien más de 50.000 cP). Al seguir aumentando el contenido en agua se desmezcla en muchos casos la solución que inicialmente se forma, o bien la emulsión, bajo separación de fases. Tanto el fuerte aumento de la viscosidad como también el desmezclado haría

que el especialista considerase inadecuado el empleo de agua, que además podría molestar como reactante adicional en la reacción de poliadición de isocianato, para la preparación industrial de productos de poliadición de poliisocianato de baja viscosidad en compuestos conteniendo grupos hidroxilo.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la preparación in situ de dispersiones estables de productos de poliadición de poliisocianatos en compuestos llevando grupos hidroxilo como agente de dispersión por reacción de

1. Poliisocianatos orgánicos con
2. compuestos que llevan grupos amino primario y/o secundario y/o grupos hidroxilo primario o secundario y/o amoníaco, así como, en caso dado, formaldehído, en
3. compuestos llevando como mínimo un grupo hidroxilo, poseyendo los compuestos 3) grupos hidroxilo secundarios en caso de que como compuestos 2) se empleen aquellos con grupos hidroxilo primario, que se caracteriza porque los componentes de reacción se hacen reaccionar en presencia de más de un 4 % en peso, preferentemente de un 7 a 35 % en peso de agua, con especial preferencia un 10 - 25 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción inclusive el agua y, en caso dado, a continuación el agua se retira en forma en sí conocida.

Según la presente invención se da preferencia al empleo como componente 2) de poliaminas y/o hidrazinas y/o hidrazidas y/o NH_3 .

5 Según una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención se pueden emplear simultáneamente como componentes de reacción 1) o bien 2) proporcionalmente monoisocianatos y/o monoaminas primarias o secundarias y/o monohidrazidas para ajustar así un peso molecular determinado. Asimismo es posible agregar para esta finalidad hidroxialquilaminas en la reacción de poliadición. De esta manera se obtienen, además, 10 partículas de poliúrea o bien polihidrazodicarbonamida con grupos reactivos.

15 Asimismo es posible emplear simultáneamente, en proporción, sustancias emulsionantes y estabilizadoras de la dispersión, tales como poliésteres que lleven grupos amino, semicarbazida ó hidrazida.

20 Objeto de la presente invención son también las dispersiones hasta ahora no conocidas, estables, con teniendo un 10 hasta 60 % en peso de sólidos, de poliúreas o bien polihidrazodicarbonamidas en compuestos hidroxílicos con un peso molecular entre 62 y 400 o bien en compuestos hidroxílicos que se componen en más de un 30 % en peso, preferentemente en más de un 50 % en peso, 25 de poliésteres y/o poliésteramidas y/o policarbonatos con

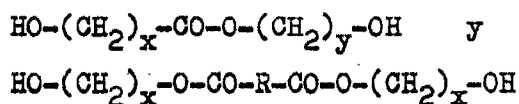
un peso molecular entre 400 y 12000, preferentemente 800 hasta 8000.

5 Los agentes de dispersión, es decir, la fase exterior, coherente, en el sentido de la presente invención son los alcoholes conteniendo 2 a 6, especialmente 2 a 4 grupos hidroxilo primario y/o secundario, con un peso molecular de 62 - 16.000, preferentemente 62 a 12.000 con especial preferencia 106 a 8.000.

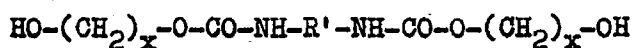
10 Son estos, por una parte, por ejemplo, los alcoholes de bajo peso molecular ó bien los glicoles, con un peso molecular entre 62 y unos 400, que en caso dado también contienen enlaces éter, tioéter ó éster, y por otra parte, los poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos y poliésteramidas con 15 pesos moleculares de más de 400, tal y como se conocen ya para la obtención de poliuretanos.

Agentes de dispersión de bajo peso molecular adecuados son, además de los monoalcoholes, tales como 20 butanol, 2-etilhexanol, alcohol amílico y etilenglicol-monoetiléter, así como los dioles o bientrioles empleados generalmente en la química de los poliuretanos como agentes prolongadores de cadena o bien agentes de reticulación, tales como, por ejemplo, propilenglicol-(1,2), 25 propilenglicol-(1,3), butilenglicol-(1,4), butilenglicol-(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano),

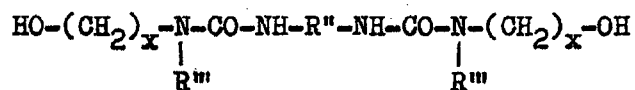
2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4) ó trimetiloetano, especialmente los glicoles con caracter hidrófilo, tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y los polietilenglicoles con un peso molecular hasta 400. Además se pueden emplear según la presente invención sin embargo también compuestos tales como dipropilenglicol, polipropilenglicoles con un peso molecular hasta 400, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso molecular hasta 400, tioglicol y aceite de ricino como agente de dispersión, asimismo ésterdiores de fórmula general



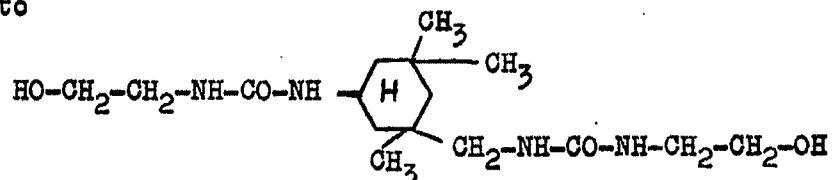
donde R significa un resto alquileno o bien arileno con 1 - 10, preferentemente 2 - 6 átomos de carbono, x representa 2 - 6 e y representa 3 - 5, por ejemplo, éster de ácido δ -hidroxibutil- ξ -hidroxi-esprónico, éster de ácido ω -hidroxi-hexil- γ -hidroxibutírico, éster bis(β -hidroxietílico) de ácido adípico y éster bis(hidroxietílico) de ácido tereftálico; así como los dioluretanos de fórmula general



donde R' significa un resto alquileno, cicloalquileno ó arileno con 2 - 15, preferentemente 2 - 6 átomos de carbono y x representa un número entre 2 y 6, por ejemplo, 1,6-hexametilen-bis-(β-hidroxi-etiluretano) ó 4,4'-difenilmetan-bis-(δ-hidroxi-butiluretano); ó también las diolúreas de fórmula general



donde R'' significa un resto alquileno, cicloalquileno ó arileno con 2 - 15, preferentemente 2 - 9 átomos de carbono, R''' significa H ó CH₃ y x representa 2 ó 3, por ejemplo, 4,4'-difenilmetan-bis-(β-hidroxi-etilúrea) ó el compuesto



De entre los alcoholes de bajo peso molecular di- y trivalentes son especialmente adecuados aquellos que, en caso dado como mezcla o empleando simultáneamente alcoholes de alto peso molecular, son líquidos a temperaturas inferiores a 50°C.

Los poliésteres de alto peso molecular llevan do grupos hidroxilo, que entran en consideración como agente de dispersión, son, por ejemplo, los productos de

reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres también se pueden emplear para la obtención de los poliésteres los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de álcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica 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 azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trimeros, tales como ácido oleico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monomeros, tereftalato 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, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidro -

ximetilciclohexano), 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, 5 trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicaproico.

Los poliésteres preferentes según la presente invención como agentes de dispersión con peso molecular mayor se obtienen en forma en si conocida por reacción 15 de compuestos de partida con átomos de hidrógeno reactivos con óxidos alquilénicos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, óxido estirénico, tetrahidrofurano ó epiclorohidrina, o con mezclas arbitrarias de estos óxidos alquilénicos. Frecuentemente tienen 20 preferencia aquellos poliésteres que presenten principalmente grupos OH primarios.

Compuestos de partida con átomos de hidrogeno reactivos adecuados son, por ejemplo, agua, metanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) ó -(1,3), butilenglicol-(1,4) ó -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 25 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano,

hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloetano, pentaeritrita, manita, sorbita, glicósido metílico, azúcar de caña, fenol. fenol isononílico, resorcina, hidroquinona, 1,2,2- ó bien 1,1,3-tris-(hidroxifenil)-etano, amoníaco, metilamina, etilendiamina, tetra- ó hexametilendiamina, dietilentriamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, anilina, fenilendiamina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno y polifenil-polimetilen-poliaminas, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído. Como iniciadores entran además en consideración los materiales resinosos del tipo fenol y resorcina.

También son adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, patente alemana 1 152 536) asimismo los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los politioéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata en los productos de politioéter mixto, politioéter-ésteres ó politioéter-éster-amidas.

Como poliacetales entren en consideración,

por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de gl \dot{c} coles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenildimetilmetano, hexandiol y formaldehido. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliscetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en si 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 ó tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo carbonato difenílico o fosgeno.

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

Naturalmente se pueden emplear según la presente invención también, como mas arriba se ha indicado, las mezclas de los agentes de dispersión de alto y bajo peso molecular mencionados.

Preferentes según la presente invención son aquellos agentes de dispersión que no contienen agrupaciones lábiles (por ejemplo, grupos éster) que durante el procedimiento de la presente invención se pudieran

destruir por hidrólisis. Tales compuestos se mezclan convenientemente después de terminada la reacción de poliadición con la dispersión terminada.

5 Los compuestos hidroxílicos empleados según la presente invención como agentes de dispersión, o bien sus mezclas, se seleccionarán de manera que (en mezcla con el agua agregada según la presente invención, en caso
10 dado compuestos OH ó preferentemente NH y en caso dado un disolvente inerte) sean líquidos a la temperatura de reacción, es decir, que estén presentes como solución o emulsión. La viscosidad a la temperatura de reacción ascendera aquí por lo general a menos de 20.000 cP, preferentemente a menos de 5.000 cP, para que se puedan emplear los aparatos de agitación y mezcla usuales

15 En caso de emplearse disolventes inertes, entonces preferentemente aquellos que se pueden separar como azeotropo con agua por destilación, por ejemplo, benceno y tolueno.

20 Como componente reactivo con respecto a los isocianatos se empleen en la preparación de las dispersiones según la presente invención ante todo poliaminas, hidrazinas e hidrazidas. Poliaminas adecuadas son las aminas di- y/o polivalentes, primarias y/o secundarias, alifáticas, aralifáticas, cicloalifáticas y aromáticas,
25 por ejemplo, etilendiamina, 1,2- y 1,3-propilendiamina, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, dodecametilen-

diamina, trimetildiaminohexano, N,N'-dimetiletilediamina, 2,2'-bis-amino-propil-metilamina, homólogos superiores de la etildiamina, tal como dietilentriamina, trietilentetraamina y tetraetilenpentamina, homólogos de la propilendiamina, tal como dipropilentriamina, piperazina, N,N'-bisaminoetilpiperazina, triazina, 4-aminobencilamina, 4-aminofeniletilamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano y propano, 1,4-diaminociclohexano, fenilendiaminas, naftilendiaminas, los condensados de anilina y formaldehído, tolulendiaminas, los bisaminometilbencenos y los derivados monoalquilados en uno o ambos átomos de nitrógeno de las aminas aromáticas mencionadas. Las poliaminas tienen por lo general un peso molecular de 60 - 10.000, preferentemente de 60 - 3.000, con especial preferencia de 60 - 1.000.

Como hidrazinas sean mencionadas la hidrazina y las hidrazinas mono- ó N,N'-disustituidas, pudiendo ser los sustituyentes C₁-C₆-alquilo, grupos ciclohexilo o fenilo. Las hidrazinas tienen por regla general un peso molecular de 32 hasta 500. Con preferencia se emplea la misma hidrazina.

Como hidrazidas sean mencionadas las hidrazidas de ácidos carboxílicos di- ó polivalentes, tales como ácido carbónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido acelaico, á-

cico maléico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido iso-ftálico, ácido tereftálico, además, los ésteres del ácido hidrazinmonocarboxílico con alcoholes di- o polivalentes y fenoles, tales como, por ejemplo, etandiol, propan diol-1,2, butandiol-1,2, -1,3 y -1,4, hexandiol, dietilen glicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilen glicol, tripropilenglicol e hidroquinona, así como las amidas del ácido hidrazinmonocarboxílico (semicarbazidas) con, por ejemplo, las di- y poliaminas anteriormente mencionadas. Las hidrazidas poseen por regla general un peso molecular de 90 - 10.000, preferentemente 90 - 3000, con especial preferencia 90 - 1.000.

Las aminas e hidrazidas anteriormente mencio nadas se emplean en forma de sus soluciones acuosas dilui das ó - en mezcla con el agente de dispersión - diluidas con la cantidad de agua necesaria.

Según una variante especial del procedimiento de la presente invención se pueden preparar también dis persiones estables, de partícula fina y de viscosidad re lativamente baja de los productos de reacción de poliiso cianatos, amoniaco acuoso y, en caso dado, ulteriores compuestos aminofuncionales en compuestos polihidroxi lícos como agente de dispersión. Las dispersiones de bis úreas así obtenidas, hasta ahora no conocidas, se pueden transformar a continuación, en caso dado mediante reticu lación con formaldehido, en polimetilénúreas de alto peso

molecular. También estas polimetilénúreas forman dispersiones de partícula fina, estables y de baja viscosidad en el compuesto que lleva grupos hidroxilo empleado como agente de dispersión.

5 Objeto de la presente invención son también las nuevas dispersiones así obtenidas de productos de reacción de poliisocianatos, amoníaco, en caso dado ulteriores compuestos aminofuncionales y en caso dado formaldehído en compuestos llevando grupos hidroxilo como
10 agente de dispersión.

 En esta variante del procedimiento de la presente invención se emplean por mol de amoníaco, por lo general, unos 0,5 hasta 1,5, preferentemente 0,9 hasta 1,2, con especial preferencia 1,0 equivalentes de polii-
15 socianato. Si además de amoníaco se emplea adicionalmente ulteriores compuestos aminofuncionales entonces se ha de emplear naturalmente también una cantidad de poliisocianato aproximadamente equivalente a estos compuestos aminofuncionales.

20 Según la presente invención tiene preferencia el empleo de solución acuosa de amoníaco como componente de partida sobre el amoníaco anhidro - por una parte debido a la aplicación industrialmente más sencilla del amoníaco acuoso y, por otra parte, porque los compueg-
25 tos aminofuncionales, eventualmente empleados simultaneamente, debido a la presencia de agua se reparten mejor

en el agente de dispersión. Además, el producto de poliadición que se forma como fase sólida tiene menos tendencia a la aglomeración, lo que aumenta considerablemente la estabilidad de las dispersiones terminadas.

5

Es de considerar como sorprendente que las bis-úreas (o bien tris-úreas al emplear isocianatos trifuncionales) obtenidas in situ según la presente invención den dispersiones estables en los compuestos que llevan grupos hidroxilo.

10

Si como comparación úrea se introduce en forma de una solución acuosa y después se retira el agua por destilación, entonces la úrea cristaliza en agujas bastas. Una suspensión así de cristales de úrea no se puede utilizar como componente de partida para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

15

Según una variante preferente del procedimiento de la presente invención se reticulan las dispersiones obtenidas "in situ" de bis-úreas (o bien tris-úreas) con formaldehído en presencia de cantidades catalíticas de ácidos o alcali en forma en sí conocida (vease por ejemplo, publicación alemana DOS 2 324 134) a polimetilénúreas. Por lo general se emplean aquí unos 0,2 hasta 3 moles, preferentemente 0,4 hasta 1,5 moles, con especial preferencia 0,5 hasta 0,8 moles, de formaldehído por equivalente de grupos úrea

20

Según la presente invención también es posi-

ble emplear el formaldehído junto con la solución de amoniaco. Se forman así productos con otras propiedades físicas que en la ulterior reticulación arriba descrita con formaldehído, esto es, sistemas dispersos con caracter de microgel. En esta variante del procedimiento de la presente invención se ha de prestar atención a que todos los componentes o bien sean mezclados simultáneamente entre sí ó bien que el poliisocianato sea introducido en la mezcla de reacción inmediatamente después de la mezcla del formaldehído y solución de amoniaco en el medio de dispersión, es decir, esencialmente antes de que el amoniaco y el formaldehído hayan terminado de reaccionar a urotropina.

Naturalmente también es posible reticular en forma análoga las dispersiones de poliúrea ó bien de poliuretano y polihidrazodicarbonamida obtenidas según la presente invención, ulteriormente con formaldehído.

Como componentes isocianato a emplear según la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así co-

mo 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-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difetilmetandiisocianato, 1,3- y 1,4-fenilen-diisocianato, 2,4- y 2,6-tocuilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, neftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848 671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según la patente US 3 454 606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1 157 601 (patente US 3 277 138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodimisa, tal y como se describen en la patente alemana 1 092 007 (patente US 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 describen 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 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 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 (patente US 3 124 605 y US 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.

También es posible emplear los residuos de destilación que llevan grupos isocianato que se obtienen en la preparación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además también es posible emplear mezclas

arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

5. Con especial preferencia se emplean por regla general los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato asi como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina y formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto") y los poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianato, grupos úrea ó biuret ("poliisocianatos modificados").

10

Naturalmente se pueden emplear como componente isocianato según la presente invención también los asi llamados prepolímeros, esto es productos de reacción de compuestos de bajo y/o alto peso molecular con grupos OH y/o NH (por ejemplo, aquellos de la clase arriba mencionada) con un exceso de los poliisocianatos monómeros anteriormente descritos.

15

El procedimiento de la presente invención permite también el empleo proporcional o exclusivo de isocianatos o bien aminas, hidrazinas ó hidrazidas cuya funcionalidad sea superior a dos. Se ha de considerar como sorprendente que la reacción según la presente invención de tales compuestos de mayor funcionalidad en disoluciones que contienen grupos hidroxilo no conduzcan a productos de reacción sólidos o como mínimo muy viscosos,

20

25

sino asimismo a dispersiones de partícula fina de baja viscosidad.

5 Los productos de poliadición dispersados en compuestos conteniendo grupos hidroxilo, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, se pueden, como ya se ha mencionado, modificar también mediante el empleo simultáneo de isocianatos monofuncionales, aminas, derivados de hidrazina ó amoniaco.

10 Así se puede graduar en forma deseada el peso molecular medio de los productos de poliadición mediante la incorporación de tales compuestos monofuncionales. Al emplear alcanolaminas con grupos amino primario o secundario se pueden sintetizar poliúreas y poliureapoli-
15 hidrazodicarbonamidas que lleven grupos hidroxilo libres. También es posible la introducción de otras agrupaciones, tales como, por ejemplo, grupos éster, restos alifáticos más largos, grupos amino terciario, enlaces dobles activos, etc. si se emplean simultáneamente mono- ó diaminas correspondientemente sustituidas o bien isocianatos.

20 Isocianatos monofuncionales adecuados son, por ejemplo, los alquilisocianatos, tales como metil-, etil-, isopropil-, isobutil-, hexil-, lauril- y estearilisocianato, clorohexilisocianato, ciclohexilisocianato, fenilisocianato, tolisocianato, 4-cloro-fenilisocianato y diisopropilfenilisocianato.
25

Como monoaminas sean mencionadas, por ejemplo,

las alquil- y dialquilaminas con grupos C_1-C_{18} -alquilo, las aminas cicloalifáticas, tal como ciclohexilamina y los homólogos, anilina y N-alquilanilinas, así como derivados de anilina sustituida en el núcleo bencénico, 5 alcanolaminas, tal como etanolamina, dietanolamina, propanolamina, dipropanolamina, butanolamina y dibutanolamina, así como las diaminas con un grupo amino terciario y un grupo amino primario ó bien secundarios, tales como, por ejemplo, N,N-dimetil-etilendiamina y N-metil-10 piperazina. Como derivados de hidrazina monofuncionales e hidrazidas entran en consideración, por ejemplo, N,N-dialquilhidrazinas, las hidrazidas de los ácidos monocarboxílicos, los ésteres del ácido hidrazinmonocarboxílico de los alcoholes monofuncionales o fenoles, así como los 15 semicarbazidas, tales como, por ejemplo, metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, dodecil-, estearil-, fenil- y ciclohexil-semicarbazida.

El peso molecular de los productos de poliadición dispersados en compuestos hidroxilo, obtenidos según la presente invención, se determina, por una parte, 20 por la proporción cuantitativa entre la poliamina, hidrazina o bien hidrazida y, por otra parte, por el poliisocianato (o bien por los compuestos monofuncionales en caso dado empleados simultaneamente). Con especial preferencia se emplean cantidades aproximadamente equivalentes 25 de isocianatos y compuestos OH-funcionales o, preferente-

mente NH-funcionales que se hacen reaccionar en agentes de dispersión llevando grupos hidroxilo; (los agentes prolongadores de cadena conteniendo grupos hidroxilo primario se hacen reaccionar en un agente de dispersión que lleva exclusivamente grupos hidroxilo secundario). También se puede trabajar con un exceso limitado de isocianato, pero según aumenta el exceso se obtienen productos con viscosidad relativamente mayor, ya que el exceso en poliisocianato reacciona con el agente de dispersión. Por el contrario es posible un exceso grande de agente prolongador de cadena de bajo peso molecular, por ejemplo, amina, hidrazina ó hidrazida, sin que se aumente la viscosidad, obteniéndose productos de poliadicción con grupos finales reactivos y un peso molecular limitado. Por lo general se mantiene una proporción de equivalencia poliisocianato/prolongador de cadena entre 0,50 y 1,50, preferentemente entre 0,90 y 1,10, con especial preferencia se emplean cantidades aproximadamente equivalentes.

En la reacción de los poliisocianatos con poliaminas o bien hidrazinas o hidrazidas en presencia de compuestos conteniendo grupos hidroxilo si bien se favorece grandemente la reacción entre los grupos NCO y NH participan sin embargo, en dependencia de las condiciones de reacción, proporcionalmente también los grupos OH del agente de dispersión en la reacción. Por esta reacción se forman cadenas de poliúrea y/o polihidrazodicar-

bonamida que están ligadas químicamente con el mono- ó
bién preferentemente polialcohol que sirve como agente
de dispersión. Tales grupos finales actúan posiblemente
en forma dispersante sobre las partículas de material só
lido. La proporción de esta participación de los grupos
OH en la reacción de poliadición depende especialmente
de la temperatura empleada y del contenido en agua. Si
reaccionan demasiadas moléculas de poliol de alto peso
molecular con los poliisocianatos, entonces se obtienen
dispersiones de alta viscosidad. Esto es evidentemente
el caso en el procedimiento según la publicación alema-
na DAS. 1 260 142. Si, por otra parte, la proporción de
las moléculas de poliol que reaccionan simultáneamente
es demasiado reducida, entonces existe el peligro de que
las partículas mayores de las dispersiones formadas no
sean estables y sedimenten. El procedimiento de la pre-
sente invención permite, en forma sorprendente, ajustar
la proporción de la reacción NCO/OH justamente de manera
que por una parte se formen dispersiones de partículas
finas con la deseada viscosidad baja, por otra parte,
sin embargo, que también las partes más bastas de la
dispersión sean aún tan estables que no sedimenten, tam-
poco después de un largo almacenamiento y hasta a tempe-
ratura más elevada.

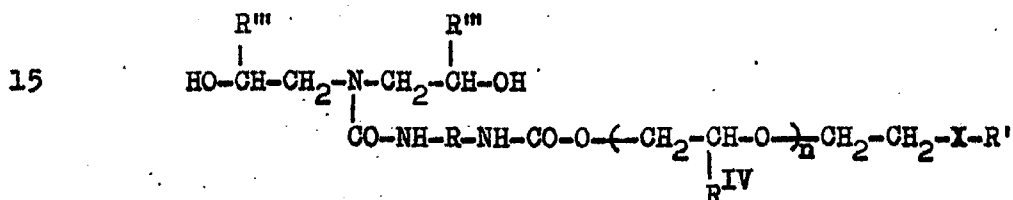
Al emplear poliéteres de baja viscosidad, con
teniendo exclusivamente grupos OH secundario, o bien iso-

cianatos (alifáticos) poco reactivos puede ser sin embargo muy reducida la proporción de las moléculas de poli-
liol que reaccionan simultáneamente para lograr una dispersión estable en algunos casos de la poliadición NCO/NH.

5 En estos casos es conveniente incorporar sustancias de efecto emulsionante en la reacción de poliadición y que aumenten la estabilidad de la dispersión. Tales sustancias son, por ejemplo, poliésteres lineales del peso molecular medio 300 - 4.000 que contienen en ambos ó preferentemente solo en un final de la cadena grupos NCO ó grupos amino, ó bien hidrazida.

10

Por ejemplo es posible emplear simultáneamente, en cantidades subordinadas, productos de adición de isocianato de dioles de fórmula general



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

20

ca un átomo de hidrógeno ó $-CH_2$ y n representa un número entero de 4 - 89, como agente auxiliar de emulsión.

La obtención de tales dioles de efecto emulsionante se describe, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 314 512.

Poliéteres modificados, de efecto dispersante a emplear en caso dado simultaneamente según la presente invención son, además de aquellos de la fórmula general de arriba, por ejemplo, también los productos de adición de di- y/o poliisocianatos en exceso, tal y como se mencionan mas arriba como ejemplo, en hidroxilpoliéteres mono- y/o difuncionales del peso molecular medio 300 - 4.000 que en caso dado se liberaron por cromatografía de capa delgada del isocianato libre sin reaccionar. En caso dado se pueden hacer reaccionar tales prepolímeros de isocianato sin embargo también con el isocianato libre en exceso a alofanato-isocianatos. Además es posible transformar los productos de adición conteniendo grupos finales isocianato con diaminas ó hidrazinas, por ejemplo, según la publicación alemana DAS 1 122 254 ó 1 138 200 en poliéteres llevando grupos finales semicarbazida.

Según la presente invención también se pueden emplear como agentes auxiliares de la dispersión los poliéteres que llevan grupos finales amino, tal y como se pueden obtener, por ejemplo, según el procedimiento de la patente US 3 155 278 ó de la publicación alemana

DAS 1 215 373.

5 Finalmente también se pueden transformar los hidroxilpoliéteres con fosgeno en el éster del ácido clorofórmico y hacer reaccionar éste a continuación con diamina en exceso ó hidrazina. Como ya se ha mencionado, tales poliéteres tienen preferencia como agentes auxiliares de la dispersión aquellos que solo llevan en un final de la cadena una agrupación NCO ó NH₂.

10 Las dispersiones especialmente preferentes según la presente invención con un contenido en sólidos de aproximadamente un 10 - 60 % en peso se agregan sin embargo por lo general solo aproximadamente hasta un 15 % en peso, preferentemente hasta in 3 % en peso (referido a la cantidad total de poliol y sólidos) al poliéter modificado de efecto dispersador (En las dispersiones
15 con un contenido en sólidos mayor ó bien menor se emplea en forma correspondiente más o bien menos del agente auxiliar de dispersión.

20 Según una variante menos preferente del procedimiento de la presente invención también es posible hacer reaccionar compuestos de la clase arriba mencionada con 2 o más grupos hidroxilo primario y un peso molecular de 62 hasta 400 (en caso dado junto con alcoholes primarios monovalentes) con poliisocianatos a dispersiones de poliuretano. Aquí se ha de observar sin embargo
25 que en este caso solo entran en consideración agentes

de dispersión que llevan exclusivamente grupos hidroxilo secundario y preferentemente muestran un peso molecular superior a 500, para garantizar así una reacción selectiva del poliisocianato con los compuestos de hidroxilo primario.

5

La cantidad del agua presente según la presente invención durante la reacción de poliadición es de decisiva importancia tanto con respecto al tamaño de partícula, distribución del tamaño de partícula como también la viscosidad final de la dispersión. Aquí se han de tener simultáneamente varios factores en consideración: la viscosidad y la hidrofilia o bien la hidrofobia del agente de dispersión conteniendo grupos alcohólicos empleado, la solubilidad o emulsionabilidad de los componentes de partida previstos para la poliadición de isocianato, el contenido en sólidos de la dispersión que se forma y la forma de llevar la temperatura. Además puede ser de influencia la secuencia y la forma de la adición. Según aumenta el contenido en agua se presente, como por ejemplo se indica mas arriba, especialmente en agentes de dispersión hidrófilos de mayor peso molecular, un importante aumento de la viscosidad. Este efecto se refuerza en la progresiva poliadición en alcohol diluido con agua. De esta manera está limitada la cantidad máxima del agua empleada simultáneamente. En todos los casos se ha de garantizar una buena miscibilidad de la mezcla de reac-

10

15

20

25

ción en presencia del agua durante la reacción de poli-
adición o bien durante la destilación del agua a conti-
nuación. Por lo general se agregaran menos de un 35 %
5 en peso, sin embargo como mínimo aproximadamente un 7 %
en peso de agua, referido a la cantidad total de la mez-
cla de reacción (contra mayor sea el contenido en sólidos
deseado en la dispersión mas agua deberá emplearse simul-
taneamente). Como cantidad óptima de agua se considerará
aquella que, por una parte, permita una viscosidad final
10 lo más reducida posible en las dispersiones obtenidas se-
gún la presente invención y, por otra parte, ahorre el
sobredistilado de cantidades de agua innecesariamente
grandes. En muchos casos se encuentra la cantidad de agua
preferente en un total de 10 - 25 % en peso, referido a
15 la mezcla de reacción. Al emplear alcoholes fuertemente
hidrófilos se pueden emplear también cantidades de agua
mas reducidas, a partir de aproximadamente un 4 % en pe-
so.

Para alcanzar una viscosidad lo más reducida
20 posible es además ventajoso seleccionar la temperatura
de reacción ya al comenzar la reacción de poliadición lo
mas alta posible, convenientemente cerca del punto de
ebullicion del agua.

Mediante el empleo de aparatos de calderas
25 provistas de agitador con refrigerador de reflujo se pue
de evacuar en la reacción de isocianato de desarrollo

fuertemente exotérmico el calor de reacción mediante ebullición bajo reflujo. Simultáneamente se enjuagan los productos de adición, que en caso dado se forman en la fase gaseosa por encima de la mezcla de reacción líquida en forma continua, en "status nascendi" por el agua a la fase líquida y reparten en forma finamente dispersa.

La mezcla del agente de dispersión con los componentes de reacción se efectuar de distintas formas. En el caso más sencillo se introduce en un aparato de caldera con agitador el agente de dispersión conteniendo grupos hidroxilo, la cantidad de agua necesaria y el compuesto NH (o bien el compuesto hidroxilo primario), se calienta bajo agitación a, por ejemplo, 70 - 90°C y el componente conteniendo los grupos isocianato se vierte tan rápidamente de manera que la mezcla de reacción hierva fuertemente bajo reflujo. En la producción de dispersiones con alto contenido en sólidos es ventajoso introducir el poliisocianato (mezcla) en el tercio inferior del contenido líquido. En aparatos de caldera adecuados se puede aumentar, en caso dado, mediante aplicación de una ligera sobrepresión, la temperatura de reacción a 105 - 115°C. Cuando los grupos isocianato han reaccionado totalmente se separa el agua y en caso dado el disolvente inerte presente bajo presión reducida por destilación y la dispersión se evacua a través de un tamiz. Naturalmente se puede en muchos casos verter la solución en ca-

so dado acuosa del compuesto NH y el poliisocianato también simultáneamente en el agente de dispersión diluido con agua. Aquí, sin embargo, se ha de evitar un exceso de isocianato. Una parte del calor de reacción se puede consumir además mezclando el poliisocianato a temperatura ambiente, por ejemplo, con una parte del alcohol empleado como agente de dispersión directamente antes de la adición. Si se desea, por ejemplo en el caso de una producción en escala industrial de más de 1.000 toneladas mensuales, realizar el procedimiento de la invención en forma continua, se pueden dosificar el agente de dispersión, el componente de reacción y el agua en forma continua en mezcladores de paso. Debido a la reacción muy fuertemente exotérmica según aumenta el contenido en sólidos y la presión de vapor que con ello aumenta, el tiempo de residencia deberá ser tan breve de manera que la temperatura de reacción en el mezclador previo en lo posible no supere los 100°C . En la preparación de una dispersión al 40 % la velocidad de paso no se encuentra esencialmente por encima de 1 - 3 segundos. El producto de reacción así mezclado previamente se introduce en una caldera provista de agitador y después de un tiempo de residencia de 20 - 30 minutos se impulsa a un recipiente para la destilación del agua.

La destilación del agua se puede realizar también más tarde, pero sin embargo las dispersiones así

obtenidas presentan una viscosidad más alta.

5 En la práctica se dará preferencia, para lograr una viscosidad especialmente baja, al procedimiento de caldera discontinuo y a la destilación inmediata del agua debido a su extraordinaria sencillez, seguridad en la conducción de la reacción y reproducibilidad.

10 En las dispersiones terminadas se puede mantener naturalmente aquel contenido de agua que sea necesario para ulteriores reacciones, por ejemplo, para la obtención de materiales espumados de poliuretano.

15 La concentración de los productos de poliadi-
ción en el agente de dispersión que lleva grupos hidroxi
lo puede variar entre amplios márgenes, pero por lo gene-
ral se encuentra entre un 1 y 60 % en peso, especialmen-
te entre un 5 y 50 % en peso. Según su concentración tie-
nen las dispersiones obtenidas según la presente inven-
ción viscosidades hasta 80.000 cP, preferentemente hasta
40.000 cP a 25°C. Después de diluir a un contenido en
20 sólidos de un 10 % la viscosidad es por lo general infe-
rior a 2.500, preferentemente inferior a 1.500 cP a 25°C.
Una ventaja especial del procedimiento de la presente
invención es que en muchos casos las dispersiones prepa-
radas en una concentración muy alta, después de diluir
con el mismo agente de dispersión presentan una viscosi-
25 dad relativamente más baja que aquellos productos compa-
rables que se obtuvieron directamente con contenido en

sólidos mas bajo.

5 En los aparatos de caldera con agitador dotados de refrigerador de reflujo, se pueden obtener, como más arriba se ha indicado, a pesar de la fuerte reacción exotérmica de los grupos NCO con los grupos NH, según la presente invención dispersiones con un contenido en sólidos sorprendentemente elevado (hasta más de un 50 %) en forma aborrrativa de costes. Como las dispersiones se emplean en la mayoría de los casos con un contenido en sólidos de aproximadamente un 10 % en peso para la obtención de los materiales sintéticos de poliuretano, está dada la posibilidad de emplear simultaneamente también aquellos alcoholes conteniendo grupos hidroxilo, por ejemplo, poliésteres, en mayores proporciones en peso como componente de mezcla, que a las temperaturas de la preparación de la dispersión harian reacciones, eventualmente parciales (por ejemplo, hidrólisis o aminólisis) con el agua o los compuestos NH. De una dispersion de polihidrazo-dicarbonamida al 40 % terminada en poliéster se obtiene por ejemplo, por introducción y agitación de la misma o bien de 3 veces su cantidad de poliéster (vease el ejemplo 7) una dispersión al 20 (10) % con una proporción en peso entre poliéster/poliéster de 3:5 (1:5) y una viscosidad que solo se encuentra poco por encima de la viscosidad del poliéster puro o hasta por debajo.

10

15

20

25

Sorprendentemente tales dispersiones en mez-

5 clas de poliol son también estables cuando por lo demás
 bajo las mismas condiciones el poliéter y el poliéster
 no son miscibles entre si. Evidentemente actúa en estos
 casos el sólido de poliuretano dispersado como emulsio-
10 nante que evita una separación del sistema en dos fases
 también después de un periodo de almacenamiento mas lar-
 go. Esto es una ulterior ventaja del procedimiento se la
 presente invención ya que de tales sistemas de poliéster/
 poliéter estabilizados se pueden obtener nuevos materia-
15 les sintéticos de poliuretano que no se logran por otra
 vía.

 El empleo de poliéteres de alto peso mole-
 cular, conteniendo grupos hidroxilo, como agente de dis-
 persión permite en el procedimiento de la presente inven-
15 ción, como ya se ha mencionado, una producción técnica
 especialmente económica, cuidadosa y rica en variaciones
 de dispersiones de altas concentraciones en sólidos que,
 en caso dado, pueden servir como "masterbatch". El empleo
 de poliéteres tiene sin embargo una ulterior gran venta-
20 ja: en la producción en gran escala industrial de poli-
 éteres se obtienen en la mayoría de los casos etapas in-
 termedias de poliéteres en bruto acuosas con un conteni-
 do en agua de un 8 - 12 % en peso donde se encuentran un
 0,3 - 1 % en peso de sulfatos alcalinos y adicionalmente
25 está suspendido un 1 - 3 % en peso de tolueno. General-
 mente se libera una "suspensión de poliéter en bruto" de

éstas primeramente por destilación bajo presión reducida hasta una cantidad residual de un 0,4 - 1 % en peso de agua y del tolueno. Se precipitan así los sulfatos alcalinos y se pueden aislar con ayuda de filtros de esponja.

5

El poliéster libre de sulfato, conteniendo un 0,5 - 1 % en peso de agua, se libera por cromatografía de capa delgada ampliamente del agua residual de manera que el contenido en agua de la mercancía comercial de poliéster purificado asciende a menos de 0,5 % en peso.

10

Para el procedimiento de la presente invención sin embargo no es necesario emplear un poliéster altamente purificado, practicamente libre de agua. Mas bien es suficiente emplear las etapas previas del poliéster en bruto, la "suspensión de poliéster en bruto" (con aproximadamente un 10 % de agua, sulfato alcalino y parte de tolueno). La eliminación del agua, del tolueno y del sulfato se efectúa después de terminar la poliadición de isocianato según el procedimiento de la presente invención por destilación y filtración.

15

20

Se ha descubierto que las propiedades de los materiales sintéticos de poliuretano obtenidos de las dispersiones según la presente invención se pueden modificar adicionalmente en forma técnicamente ventajosa si en el procedimiento de la presente invención, en lugar de agua se emplea una cantidad correspondiente de un latex polímero acuoso, por ejemplo, una dispersión acuosa

25

de un poliuretano ó la solución acuosa de un poliuretano iónico ó un latex de polímero o una dispersión de un producto de policondensación. El latex polímero o bien la solución deberá presentar aquí un contenido en sólidos de un 1 a 60 % en peso, preferentemente de un 5 a 55 % en peso, de manera que la proporción en peso entre el sólido del latex polímero y el producto de poliadicción obtenido "in situ" se encuentre entre 1:99 y 99:1, preferentemente entre 10 : 90 y 90 : 10, con especial preferencia entre 25:75 y 75:25.

En la selección de los latex acuosos de polímeros, policondensados y productos de poliadicción, en si conocidos, o bien también de sus mezclas, para el procedimiento de la presente invención, se deberá tener en consideración su compatibilidad con los agentes de dispersión que llevan grupos alcohol. De aplicación especialmente amplia son las dispersiones acuosas de poliuretano.

En la variante del procedimiento de la presente invención arriba descrita se pueden emplear tanto dispersiones de poliuretano catiónicas como también aniónicas y no iónicas. Preferentemente se emplean según la presente invención aquellas dispersiones acuosas de poliuretano que al secar suministren láminas de poliuretano con propiedades elásticas. Entre estos se han de entender especialmente los poliuretanos, o bien poliúreas

o polihidrazodicarbonamidas elásticas como goma o como mínimo tenaces al impacto en pieza entallada, que presenten una resistencia a la presión de bola inferior a 1400 kp/m^3 (60 seg. según DIN 53456), preferentemente una dureza Shore B inferior a 55, con especial preferencia una dureza Shore A inferior a 98. Para la ulterior preparación de por ejemplo, materiales espumados de poliuretano, elastómeros o revestimientos de poliuretano con propiedades especiales se pueden emplear naturalmente en casos individuales también dispersiones de poliuretanos más duros.

Las dispersiones acuosas de poliuretano adecuadas para el procedimiento de la presente invención se pueden obtener en general cuando en la preparación de los poliuretanos se emplean simultáneamente componentes que contengan grupos iónicos o bien capacitados para la formación de iones y, además, como mínimo un grupo NCO ó bien como mínimo un átomo de hidrógeno que reaccione con los grupos isocianato.

Una descripción resumida de los distintos procedimientos para la obtención de dispersiones de poliuretano se encuentra, por ejemplo, en D. Dieterich y H. Reiff "Die Angewandte Makromolekulare Chemie", 26, 1972 (páginas 85 a 106), D. Dieterich et al en "Angewandte Chemie" 82, 1970 (páginas 53 a 63) así como D. Dieterich et al, J. Oil Col. Chem. Assoc. 1970, 53, (pági

nas 363 a 379). En estas disertaciones se da también un resumen amplio de la literatura. Respecto a la obtención de dispersiones de poliuretano catiónicas se hace además referencia a las publicaciones alemanas DAS 1 184 946, 1 178 586, 1 179 363 y 1 270 276, a la patente US 3 686 108, la patente belga 653 223, 658 026 y 636 799. Dispersiones de poliuretano aniónicas adecuadas se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1 237 306 y en las publicaciones alemanas DOS 1 495 847, 1 570 656 así como 1 720 639. Otras dispersiones de poliuretano iónicas a emplear según la presente invención se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DOS 1 770 068, 1 953 345, 1 953 348 y 1 953 349, en las publicaciones alemanas DAS 1 495 745, 1 282 962 y 1 694 129, así como en las publicaciones alemanas DOS 1 595 687, 1 694 148, 1 729 201 y 1 771 068. La preparación de dispersiones de poliuretano no iónicas adecuadas según la presente invención se efectúa, por ejemplo, según el procedimiento de las publicaciones alemanas DOS 2 141 807, 2 314 512, 2 314 513 y 2 320 719.

Latex de polímero adecuados son por ejemplo aquellos a base de caucho natural o sintético, copolímeros de estireno-butadieno, neopreno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, polietileno, polietileno clorosulfonado o clorado, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, copolímeros de butadieno-metacrilato, ésteres de ácido

5 poliacrílico, PVC y copolímeros de etileno-acetato de vinilo en caso dado parcialmente saponificados. Ejemplos de latex de polímero se desprenden, por ejemplo, de la patente US 2 993 013 o de la publicación alemana DOS 20 14 385.

10 Como ejemplo de dispersiones de policondensado sean mencionadas las dispersiones de aminoplasto o de fenoplasto, en caso dado conteniendo grupos iones, tal y como se describen en la publicación alemana DOS 2 324 134. En caso dado se pueden emplear también las dispersiones de policondensado metiloladas (preparadas con un exceso en formaldehído).

15 Según una forma de ejecución especial de la presente invención se puede preparar primeramente en una primera etapa en agentes de dispersión que llevan grupos hidroxilo, directamente "in situ" los polímeros o los policondensados y después, en el mismo recipiente de reacción, hacer desarrollarse la poliadición de poliisocianato.

20 En la variante descrita del procedimiento de la presente invención se emplean los poliuretanos, polímeros o productos de policondensación, o bien las mezclas de los mismos, preferentemente en forma de sus dispersiones o soluciones acuosas, pero sin embargo también se pueden agregar en un agente de dispersión o disolvente no acuoso y adicionar el agua solo antes de la reacción de

25

poliadición del poliisocianato (por ejemplo, junto con los compuestos NH).

5 Como agentes de dispersión o disolventes no acuosos son aquí especialmente adecuados aquellos que también se emplean como agentes de dispersión en la poli-
adición in situ, esto es, los polioles de bajo peso molecular o bien los poliéteres, poliésteres, policarbonatos y poliacetales de alto peso molecular con grupos hidroxilo, tal y como se han descrito detalladamente mas
10 arriba. En casos especiales pueden ser también disolventes (agentes de dispersión) orgánicos u orgánico-acuosos (preferentemente hirviendo por debajo de 150°C) por ejemplo, una solución o dispersión acetónica o acétonica diluida con agua.

15 La gran ventaja del procedimiento de la presente invención consiste en que con ayuda del principio de poliadición de poliisocianato, de fácil realización, y a base de variedad extraordinariamente grande de posibles componentes de reacción, se pueden lograr en forma
20 óptima variaciones o bien mejoras dirigidas de las propiedades de los materiales sintéticos de poliuretano obtenidos de las dispersiones obtenibles según la presente mediante una selección adecuada de los componentes de partida.

25 Otra variante del procedimiento de la presente invención consiste en que en lugar de las dispersiones

acuosas se pueden emplear soluciones acuosas de poliuretanos iónicos, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación anteriormente mencionada de D. Dieterich et al. en *Angewandte Chemie* 82, 1970, páginas 53 - 63.

5 Según la finalidad de empleo de los poliuretanos obtenibles de los compuestos polihidroxílicos modificados accesibles según la presente invención y la modificación o bien mejora deseada de sus propiedades mecánicas o de aplicabilidad, se seleccionaran los distintos
10 componentes de partida del procedimiento de la presente invención. Si se desea modificar, por ejemplo, un tipo de poliuretano fragil, relativamente duro, más resistente al impacto, entonces se emplea la dispersión acuosa de un poliuretano altamente elástico, de un polímero o poli-
15 condensado. De esta manera no solo se puede reducir considerablemente la fragilidad general del producto final sino elastificar adicionalmente también contra un choque de zonas marginales especialmente propensas, por ejemplo, de un material espumado preparado de ella.

20 Naturalmente se puede, a la inversa, según el mismo principio modificar también un producto final de poliuretano relativamente blando con ayuda de una dispersión de un poliuretano, polímero o producto de policondensación relativamente duro. De esta manera se logra optimar tanto la dureza como también la resistencia a la
25 tracción del producto final. Además se puede lograr, por

ejemplo en el empleo de partículas de polihidrazodicar-
bonamida finamente dispersas una mejora de la estabili-
dad a la luz de los productos del procedimiento.

5 Con ayuda de compuestos polihidroxílicos con-
teniendo polímeros iónicos se pueden preparar materiales
espumados con grupos iones, cuya hidrofília está aumenta-
da.

10 Tales materiales espumados hidrofílicos se
pueden, por ejemplo humedecer mejor y (en dependencia del
caracteri hidrófilo) recoger mas agua que los productos
convencionales. Asimismo se pueden emplear como inter-
cambiadores de iones.

15 Una interesante ventaja del procedimiento de
la presente invención consiste también en que con el em-
pleo simultáneo de por ejemplo, compuestos polihidroxíli-
cos conteniendo productos de poliadición de poliisociana-
to iónicos en la preparación de materiales espumados de
poliésteruretano se puede prescindir del empleo simultá-
neo de agentes auxiliares de emulsión. Evidentemente ac-
20 tuan las mol-éculas de poliuretano ionicas introducidas
en la mezcla de reacción como agente de dispersión inter-
no.

25 Otra posible variante de la presente inven-
ción consiste en que los productos de poliadición de po-
liisocianato dispersados en los compuestos polihidroxí-
licos se pueden reticular ulteriormente en forma conoci-

da con formaldehído en presencia de cantidades catalíticas de ácidos. Sorprendentemente también las dispersiones reticuladas de esta clase son finamente dispersas y estables al almacenamiento.

La importancia especial de la presente invención consiste en que todas las mejoras o bien modificaciones mencionadas de las propiedades de los materiales sintéticos de poliuretano se pueden lograr empleando las materias primas usuales y manteniendo las recetas usuales, en la mayoría de los casos estandarizadas.

Las dispersiones obtenidas según las distintas variantes del procedimiento de la presente invención como compuestos polihidroxílicos modificados de bajo ó bien alto peso molecular se pueden hacer reaccionar en forma en sí conocida junto con poliisocianatos de la clase arriba descrita, en caso dado junto con compuestos polihidroxílicos no modificados ó bien poliaminas, hidrazinas o hidrazidas de la clase arriba mencionada, como prolongadores de cadena, y en caso dado agentes de propulsión, catalizadores y ulteriores aditivos, a materiales sintéticos de poliuretano con propiedades mecánicas mejoradas. Como ejemplos sean mencionados los materiales espumados, elastómeros, revestimientos homogéneos y porosos y recubrimientos, lacas y poliuretanos termoplásticamente elaborables. Además, los productos del procedimiento pueden servir también como tales, o bien después de

reaccionar con un exceso de poliisocianato a prepolí-
meros "modificados" para la preparación de dispersiones
acuosas de poliuretano según procedimientos conocidos.

5 Para las mejoras de las propiedades que pro-
ducen los productos del procedimiento de la presente in-
vención en los materiales sintéticos de poliuretano obte-
nidos de ellos (ante todo una mejora en la resistencia
al recalcamiento) es en especial también de importancia
10 decisiva el tamaño de las partículas de los productos
de poliedición dispersados. Así, por ejemplo, al emplear
dispersiones de poliéter como producto de partida para
la obtención de materiales espumados de poliuretano debe
ra encontrarse el diámetro de las partícula del material
de carga muy por debajo de las dimensiones del puente de
15 las células (20 - 50 μ). En los recubrimientos de poli-
uretano deberan ser las partículas asimismo tan pequeñas
que también en aplicaciones muy delgadas den recubrimien-
tos igualados con superficie lisa.

 Según el procedimiento de la presente inven-
20 ción se forman ahora ventajosamente unas dispersiones cu-
yo tamaño de partícula de 0,01 - 5 μ m o bien preferente-
mente 0,1 - 1 μ m corresponde bien a las necesidades de
la técnica de aplicación.

25 Los ejemplos a continuación explican el pro-
cedimiento de la presente invención. Si no se indica otra
cosa, las indicaciones numerales se han de entender como

partes en peso o bien porcientos en peso.

Ejemplo 1

Dispersión al 20 % de polihidrazodicarbonamida en poli-
éster trifuncional

5 Índice $\left(\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}\right) \cdot 100 = 100$

Receta:

10 80,0 partes en peso de un poliéster iniciado sobre trimetilopropano de óxido propilénico y óxido etilénico con el índice OH 34 y aproximadamente un 80 % de grupos OH primarios (a continuación denominado como "Poliéster I") como agente de dispersión;

16,9 partes en peso de tálulendiisocianato (mezcla de isómeros 2,6 y 2,6 = 80:20; a continuación denominado como "T 80");

15 3,1 partes en peso de hidrazina (como hidrato, al 99 %, en caso dado agregado diluido con agua).

Contenido en agua: véase tabla 1

Modo de trabajo general:

20 En un aparato de caldera provista de agitador con refrigerador de reflujo se mezcla al agente de dispersión previamente calentado a 70°C y el hidrato de hidrazina diluido con agua y bajo agitación se calienta a 80°. Después se introduce rápidamente la mezcla de diisocianato en la

caldera con agitador. La poliadición se inicia inmediatamente bajo fuerte ebullición del agua bajo reflujo. La temperatura se baja después de la adición del diisocianato en el plazo de 20 - 30 minutos (en caso dado bajo enfriamiento) a 60 - 80°C y bajo presión reducida se separa el agua por destilación. Hacia el final se deja subir la temperatura a 90 - 120°C hasta que ya no pase más agua y se filtra cuando la viscosidad lo permite (ejemplos lb y lc) a través de un tamiz de 100 µm.

10

T a b l a 1

<u>Ejemplo</u>	<u>la</u>	<u>lb</u>	<u>lc</u>
% de Agua referido a:			
Mezcla de reacción (incluyendo el agua)	4,8	7,9	11,3
Agente de dispersión	6,3	10,7	16,0
15 Sólidos	25,2	42,7	64,0
Dispersión (libre de agua)	5,0	8,5	12,8
Viscosidad 25°C /cP/ 20%	268.000	2.700	2.315 1.350 +)
Aspecto	Pasta	Dispersión de partí- cula fina	Dispersión de partí- cula fina

20

+) Diluido mediante adición de poliéster I a un contenido en sólidos de un 10 %.

Ejemplo comparativo 1 d

Se repite el ejemplo 1, pero sin la adición de agua, y por lo demás bajo las mismas condiciones se presenta un empastamiento de la mezcla de reacción ya durante la adición del diisocianato.

5

Ejemplo comparativo 1 e

Se repite el ejemplo 1 con un 50 % de agua en la mezcla de reacción. Se presenta una separación de fases; al retirar el agua se forma un empastamiento.

10

Ejemplo 2

Dispersión al 40 % de polihidrazodicarbonamida en poliéter trifuncional

La receta es análoga al ejemplo 1, pero se ajusta a un contenido en sólidos de un 40 %

15

Con un contenido en agua de un 20 % en peso, referido a la mezcla de reacción incluyendo el agua (esto es un 41,5 ó bien 62 o bien 25 % en peso referido al agente de dispersión, o bien al sólido, o bien a la dispersión anhidro) se obtiene una dispersión de partícula muy fina (0,3 - 2 μ m) con una viscosidad de 12.800 cP/25°C con un contenido en agua residual de un 0,4 % (con poliéter I adicionalmente diluido a un contenido en sólidos de un 20 o bien 10 % de 1.550 ó bien 1.050 cP/25°C).

20

Condiciones de reacción:

Contrario al modo de trabajo del ejemplo se trabaja en una caldera provista de agitador de 500 l de capacidad y la mezcla de diisocianato no se introduce en el cono de agitación sino en el tercio inferior de la caldera bajo ligera sobrepresión.

Ensayo comparativo:

Sin la adición de agua se presenta ya un empastamiento de la mezcla de reacción y una parada del agitador antes de haberse agregado aun la cantidad total de diisocianato.

Ejemplo 3

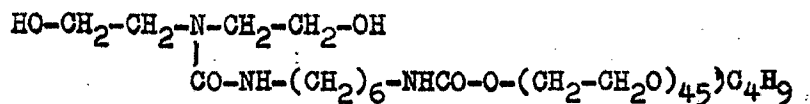
Dispersión al 20 % de polihidrazodicarbonamida modificada en poliéter trifuncional; índice = 100

Receta:

80,0 partes en peso de poliéter I

14,3 partes en peso de diisocianato T 80

3,2 partes en peso de diolúreaéter



3,5 partes en peso de hidrazina (en forma de hidrato de

hidrazina al 99 % diluido con agua) y en total 11,9 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción

(= 16,8 % referido al agente de dispersión;

67,4 % referido a los sólidos; 13,5 % referido al producto final anhidro).

5 El modo de trabajo es análogo al ejemplo 1. El diolúrea-éter se hace reaccionar sin embargo previamente con un exceso del diisocianato (índice 200) a 100°C, después de enfriar se mezcla con la restante cantidad de diisocianato T 80 y en esta forma se introduce en el recipiente. La dispersión de polioliol de partícula muy fina que se forma tiene un contenido de agua residual de un 0,5 % en peso y una viscosidad de 2.120 cP/25°C.

Ejemplo 3 a

10 Índice = 100

Receta:

80,0 partes en peso de un poliéter iniciado sobre trimetilolpropano (poliéter II) de óxido propilénico y óxido etilénico (índice OH = 35; aproximadamente un 70 % de grupos OH primarios)

15 14,3 partes en peso de diisocianato T 80

4,4 partes en peso de dietilenglicol

1,3 partes en peso de hidrazina (como hidrato al 99 %; agregado al recipiente diluida con agua), y

20 en total

13,7 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción incluyendo el agua; (= 19,8 % referido al agente de dispersión; 73,4 % referido a los sólidos, 15,9 % referido al producto final anhidro).

25

El modo de trabajo es análogo al ejemplo 1, pero primeramente se prepara del dietilenglicol y de una parte del diisocianato (índice 200) un prepolímero, después se agrega el restante diisocianato y el prepolímero diluido, así obtenido, se introduce en la mezcla de reacción.

La viscosidad de la dispersión que se forma de partícula fina, al 20 %, esencialmente libre de agua se encuentra en 2.670 cP/25°C.

Ejemplo 4

Dispersión al 38,3 % de polihidrazodicarbonamida-poliúrea OH-funcional, en un poliéster lineal.

$$\text{Índice 1 } \left(\frac{\text{NCO}}{\text{NH}} \cdot 100 \right) = 100$$

$$\text{Índice 2 } \left(\frac{\text{NCO}}{\text{NH} + \text{OH}} \cdot 100 \right) = 91$$

Receta

61,7 partes en peso de un polipropilenglicol lineal con grupos OH secundarios (a continuación denominado poliéster III; índice OH = 56)

31,0 partes en peso de diisocianato T 80

5,2 partes en peso de hidrazina (como hidrato de hidrazina al 99 %, agregado diluido con agua);

2,1 partes en peso de etanolamina; en total

22,3 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción incluyendo el agua (= 46,6 % referido al agente de dispersión; 75,1 % referido a los sólidos; 28,7%

referido a la dispersión anhidro).

El modo de trabajo es análogo al ejemplo 2.

La dispersión de poliéster estable, conteniendo un 0,2 % en peso de agua residual, obtenida, tiene al 40 % ó bien al diluir con el poliéster empleado a un 20 ó bien 10 %) una viscosidad de 2.460 (680 ó bien 510) cP/25°C.

Ejemplo 4 a

Si la receta del ejemplo 4 se modifica análogo al ejemplo 3, pero como prepolímero se emplea sin embargo el producto de reacción del diisocianato con un 3 % en peso del agente de dispersión (referido a la totalidad de los sólidos), entonces se obtiene, en comparación con el ejemplo 4 una dispersión de partículas aún mas finas con excelente comportamiento de fluidez.

Ejemplo 5

Dispersión al 40 % de poliúrea-polihidrazodicarbonamida fuertemente reticulada en poliéster trifuncional; índice = 100.

Receta

60,0 partes en peso de poliéster I

31,0 partes en peso de diisocianato T 80

2,9 partes en peso de hidrazina (agregada como hidrato de hidrazina diluida en agua);

6,1 partes en peso de dietilentriamina; en total
 18,9 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción
 incluyendo el agua (= 38,9 % referido al agente
 de dispersión; 58,4 % referido a los sólidos;
 23,3 % referido al producto final libre de agua).

La dispersión preparada análogo al ejemplo 1 tiene al
 40 (o bien 20 ó bien 10) % una viscosidad de 18.500 (3.800
 ó bien 2.200) cP/25°C.

Ejemplo 6

10 Dispersión al 20 % de polihidrazodicarbonamida en poli-
 éster; índice = 100

Receta

15 80, 0 partes en peso de un poliéster de ácido adípico, tri-
 metilolpropano y dietilenglicol (índice OH =
 56; índice de acidez = 1; a continuación
 denominado poliéster ATD);

16,9 partes en peso de diisocianato T 80;

3,1 partes en peso de hidrazina (agregado como hidrato
 de hidrazina diluida en agua), en total

20 11,3 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción
 incluyendo el agua (= 16 %, referido al agente
 de dispersión; 64 % referido a los sólidos;
 12,8 % referido a la dispersión de poliéster
 libre de agua).

25 El modo de trabajo es análogo al ejemplo 1. Se obtiene

una dispersión estable cuya viscosidad a 20 ó bien 10 % de contenido en sólidos asciende a 35.500 ó bien 24.500 cP/25°C. El poliéster puro tiene una viscosidad de 21.400 cP/25°C.

5

Ensayo comparativo

Si antes de la adición del diisocianato no se agrega agua al recipiente de manera que solo esté presente la reducida cantidad de agua del hidrato de hidrazina sin diluir se presenta ya antes de terminar la adición del diisocianato una solidificación total de la mezcla de reacción.

10

Ejemplo 7

Dispersión en una mezcla de poliéster/poliéster

Reduciendo el contenido en sólidos de la dispersión al 38,3 % del ejemplo 4 por introducción y agitación del poliéster ATD (viscosidad 21400 cP/25°C) a un 20 ó bien 10 % en peso, se obtiene una mezcla estable de poliéster/poliéster con una viscosidad de 19.800 ó bien 24.200 cP/25°C.

15

20

Una mezcla de poliéster III y poliéster ATD pura (sin sólidos dispersados) se separa por el contrario ya después de pocas horas en dos fases,

Ejemplo 8

Dispersión de poliuretano al 20 % en poliéter con grupos
OH secundario; índice = 100

Receta:

- 5 80,0 partes en peso de poliéter III
11,8 partes en peso de diisocianato T 80
8,2 partes en peso de N-metildietanolamina
7 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción
incluyendo el agua (= 9,4 %, referido al agente de
10 dispersión; 37,5 % referido a los sólidos; 7,5 %
referido a la dispersión libre de agua).

Procedimiento:

- En un aparato provisto de agitar se introducen poliéter,
N-metildietanolamina y agua a temperatura ambiente y bajo
15 enfriamiento se agrega el diisocianato tan lentamente
de manera que la temperatura de reacción no sobrepase
los 50°C. 60 minutos después de la adición de la totali-
dad del isocianato se separa el agua por destilación a
presión más reducida. Hacia finales de la destilación
20 se puede elevar la temperatura lentamente a 90°C.
La viscosidad de la dispersión al 20 % estable, así ob-
tenida asciende a 2.210 cP/25°C.

Ensayo comparativo

- 25 Por lo demás bajo las mismas condiciones de
reacción se forma sin la adición de agua a la mezcla de

rección una dispersión que sedimenta durante la noche.

Ejemplo 9

Dispersión al 20 % de polihidrazodicarbonamida en poliéter trifuncional.

5

Receta

80,0 partes en peso de un poliéter iniciado sobre trimetilpropano de óxido propilénico y óxido etilénico (indide OH 28; aproximadamente un 80 % de grupos OH primarios);

10

7,1 partes en peso de toluilendiisocianato; (mezcla de 2,4 y 2,6-isómeros = 65 : 35);

10,2 partes en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato;

2,7 partes en peso de hidrazina (introducida como hidrato al 99 %, diluido con agua); en total

15

13,0 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción incluyendo el agua (= 18,6 % referido al agente de dispersión; 74,5 % referido a los sólidos; 14,9 % referido al producto final libre de agua).

20

Procedimiento:

El poliéter se emplea como suspensión de poliéter en bruto con un contenido de un 10,5 % de agua y un 0,5 % de sulfato alcalino y se mezcla con el hidrato de hidrazina. La poliadición se efectúa "in situ" mediante adición de la mezcla de los diisocianatos mencionados

25

bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1.

La dispersión estable que se forma al 20 %, ampliamente libre de agua tiene una viscosidad de 4.200 cP/25°C ó bien después de su diluición con ulterior poliéter (anhidro) a un 10 % de 2.100 cP/25°C.

Ejemplo 10

El modo de trabajo es totalmente análogo al ejemplo 9, pero en lugar del difenilmetandiisocianato puro se emplea un producto industrial que, en parte presenta poliisocianatos conteniendo también tres y cuatro anillos benzenicos. La viscosidad de la dispersión estable al 20 ó bien 10 % asciende a 3200 ó bien 1.900 cP/25°C.

Los ejemplos a continuación muestran posibilidades de aplicación para las dispersiones de la presente invención.

Ejemplo 11

100 partes en peso de la dispersión de polihidrazodicarbonamida-poliéter ajustada a un contenido en sólidos de un 20 %, según el ejemplo 1 c) se mezcla con

3,0 partes en peso de agua

0,2 partes en peso de trietilendiamina

0,3 partes en peso de 2-dimetilamino-etanol

0,8 partes en peso de un estabilizador de espuma de po-

lisiloxano usual en el mercado (OS 15 de la firma Bayer AG) y

0,22 partes en peso de octoato de estaño-(II).

Esta mezcla se agita intimamente con

5

24,1 partes en peso de tolulendiisocianato

(65 % de 2,4- y 35 % de 2,6-isómero) y

12,0 partes en peso de tolulendiisocianato

(80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero)

10

a temperatura ambiente. Después de 8 - 9 segundos se forma un producto de reacción cremoso, cuyo tiempo de ascensión asciende a 75 segundos y su tiempo de fraguado a 120 segundos.

El material espumado obtenido tiene las siguientes propiedades mecánicas:

15

Peso específico en bruto según DIN 53420 33 kg/m³

Resistencia a la tracción según DIN 53571 160 KPa

Alargamiento a la rotura según DIN 53571 190 %

Resistencia al recalcamiento según DIN 53577 5,3 KPa

Ensayo de indentación según ASTM D 1564-71T

20

Valor H con una deformación del 25 % (N) 290

Valor H con una deformación del 65 % (N) 540

Valor RH con una deformación del 25% (N) 200

(25 % de valor RH/25 % de valor H) x 100 70 %

65 % de valor H/25 % de valor H. 1,9

Ensayo comparativo

Se trabajo según la misma receta, pero en lugar de la dispersión de polihidrazodicarbonamida se emplearon 100 partes en peso del poliéter I utilizado como agente de dispersión. Manteniendo la misma proporción entre grupos NCO/OH (índice) se obtiene un material espumado de igual peso específico en bruto pero según DIN 53 577 tiene sin embargo una resistencia al recalcamiento de solo 4,8 KPa.

10 Ejemplo 12

100 partes en peso de la dispersión del ejemplo 1 c) se mezclan con

5,0 partes en peso de agua

0,2 partes en peso de trietilendiamina

15 0,3 partes en peso de 2-dimetilamino-etanol

1,0 partes en peso de estabilizador de espuma de polisiloxano (OS 15 de la firma Bayer AG) y

0,2 partes en peso de octoato de estaño-(II).

Esta mezcla se agita a temperatura ambiente con

20 28,55 partes en peso de toluilendiisocianato

(65 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero) y

28,55 partes en peso de toluilendiisocianato

(80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero)

Después de 6 - 7 segundos se ha formado una mezcla de

25 reacción cremosa cuyo tiempo de ascensión es de 55 segun-

dos y cuyo tiempo de iraguado es de 100 segundos.

El material espumado obtenido presenta las siguientes propiedades mecánicas:

	peso específico en bruto según DIN 53420	24 kg/m ³
5	Resistencia a la tracción según DIN 53571	140 KPa
	Alargamiento a la rotura según DIN 53571	180 %
	Resistencia al recalcamiento según DIN 53577	4,1 KPa
	Ensayo de indentación según ASTM D 1564-71 T	
	Valor H con una deformación del 25 %	130
10	Valor H con una deformación del 65 %	255
	Valor RH con una deformación del 25 %	95
	(25 % de valor RH/25 % de valor H) x 100	73 %
	65 % de valor RH/25 % de valor H	2,0

Ejemplo 13

15 100 partes en peso de la dispersión del ejemplo 1 c ajustada a un contenido en sólidos de un 10 % se mezcla con

3,0 partes en peso de agua

0,1 partes en peso de trietilendiamina

20 0,3 partes en peso de 2-dimetilamino-etanol

1,0 partes en peso de estabilizador de espuma de polisiloxano (OS 15 de la firma Bayer AG) y

0,18 partes en peso de octoato de estaño-(II).

25 Esta mezcla se agita íntimamente a temperatura ambiente con

19,2 partes en peso de tolulendiisocianato
(65 % de 2,4- y 35 % de 2,6-isómero) y

19,2 partes en peso de tolulendiisocianato
(80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero).

5 Después de 10 segundos se forma una mezcla de reacción cremosa cuyo tiempo de ascensión es de 102 segundos y su tiempo de fraguado de 180 segundos.

El material espumado obtenido presenta las siguientes propiedades mecánicas:

10	Peso específico en bruto según DIN 53420	34 kg/m ³
	Resistencia a la tracción según DIN 53571	150 KPa
	Alargamiento a la rotura según DIN 53571	200 %
	Resistencia al recalcamiento según DIN 53577	5,1 KPa
	Ensayo de indentación según AST D 1564 - 71 T	
15	Valor H con una deformación del 25 %	275
	Valor H con una deformación del 65 %	510
	Valor RH con una deformación del 25 %	180
	(25 % de valor RH 25 % de valor H) x 100	65
	65 % de valor H/25 % de valor H	1,9

20 Ejemplo 14

100 partes en peso de la dispersión del ejemplo 1 c se mezcla con

5,0 partes en peso de agua

0,1 partes en peso de trietilendiamina

25 0,3 partes en peso de 2-dimetilamino-etanol

1,2 partes en peso de estabilizador de espuma de polisiloxano (OS 15 de la firma Bayer AG) y

0,2 partes en peso de octoato de estaño-(II).

Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente intinamente con

28,85 partes en peso de toluilendiisocianato

(65 % de 2,4- y 35 % de 2,6-isómero) y

28,85 partes en peso de toluilendiisocianato

(80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero).

10 Después de 8 segundo se forma una mezcla de reacción cremosa cuyo tiempo de ascensión es de 60 segundo y cuyo tiempo de fraguado es de 100 segundos.

El material espumado obtenido presenta las siguientes propiedades mecánicas:

15	Peso específico en bruto según DIN 53420	23 kg/m ³
	Resistencia a la tracción según DIN 53571	140 KPa
	Alargamiento a la rotura según DIN 53571	190 %
	Resistencia al recalcamiento según DIN 53577	3,9 KPa
	Ensayo de indentación según ASTM D 1564 - 71 T	
20	Valor H con una deformación del 25 %	110
	Valor H con una deformación del 65 %	235
	Valor RH con una deformación del 25 %	80
	(25 % de valor RH/25 % de valor H) x 100	72
	65 % de valor H/25 % de valor H	1,9

Ejemplo 15

100 partes en peso de la dispersión de poli-
úrea-polihidrazodicarbonamida estable, ajustada a un con-
tenido en sólidos de un 10 % (poliéster : poliéter = 5:1)
5 según el ejemplo 7 se mezclan con
4,0 partes en peso de agua
0,6 partes en peso de dimetilbencilamina
0,1 partes en peso de octoato de Sn-(II) y
2,0 partes en peso de un estabilizador de espuma de poli-
10 síloxano usual en el mercado (OS 25 de la fir-
ma Bayer AG).

Esta mezcla se agita íntimamente a temperatura ambiente
con 52,5 partes en peso de diisocianato T 80. Después de
10 segundos se forma una mezcla de reacción cremosa cuyo
15 tiempo de ascensión es de 65 segundos y cuyo tiempo de
fraguado es de 125 segundos.

El material espumado obtenido tiene, contra-
rio a los materiales espumados de poliéster puros, gene-
ralmente de celdas cerradas, las celdas abiertas y es a-
20 decuado; debido a su estructura celular muy fina e igua-
lada, por ejemplo, como material para filtros.

Si el ejemplo se repite con una mezcla del
poliéster puro y poliéter con el sólido de poliuretano
introducido por dispersión, con la proporción de mezcla
25 igual, se obtiene un material espumado de células abier-
tas, pero, sin embargo, las celdas son de mayor tamaño cu-

ya membranas de células aun están presentes.

La mezcla de poliéster puro y poliéster es por lo demás, como ya se ha mencionado, inestable al almacenamiento. Se separa ya dentro de un breve plazo al reposar a temperatura ambiente en dos fases.

5

Ejemplo 16

Estructuras laminares de poliuretano homogéneas

a) Preparación de un prepolímero

89,7 partes en peso de una dispersión al 40 % de poliéster del ejemplo 2 se hacen reaccionar con 10,3 partes en peso de diisocianato T 80 hasta que el contenido en isocianato libre ascienda a un 30 % en peso. El prepolímero así obtenido tiene una viscosidad de 24.800 cP/25° y a esta temperatura es estable al almacenamiento.

10

15

b) Preparación de un elastómero de poliuretano

El prepolímero se mezcla con 0,2 % en peso de octoato de estaño-(II) y con ayuda de una rasqueta se aplica sobre una placa de vidrio en un espesor de 500 um. Después de calentar a 110 - 130°C (30 - 60 minutos) se obtiene una película estable a los disolventes orgánicos con buenas propiedades de resistencia.

20

c) Recubrimiento libre de disolvente

25

Si en un agitador rápido de paso de pequeño volumen el mismo prepolímero se mezcla con 5 %-equivalentes en defecto de etanolamina y la mezcla se aplica con

ayuda de una rasqueta en un espesor de 500 um según el procedimiento de inversión sobre un papel separador, entonces el elastómero que se forma solidifica en el plazo de poco segundos en un canal de infrarrojos. Sobre la capa aún pegajosa se aplica un sustrato textil bajo ligera presión y la reacción de poliadición se termina en un canal de calentamiento con una temperatura que de 180 decae a 120°C.

El tejido recubierto es muy resistente a la abrasión y a los disolventes orgánicos.

Ensayos comparativos

Se prepara de un agente de dispersión puro (poliéter I) un prepolímero conteniendo un 3 % de grupos isocianato libres análogo al ejemplo 16, este se calienta con el catalizador por lo demás bajo idénticas condiciones y se enfría a temperatura ambiente. Se forma solamente una masa elastomera pegajosa, transparente sin ninguna resistencia estructural, que no se puede separar del sustrato.

El empleo simultáneo de etanolamina conduce a un producto pegajoso similar.

Ejemplo 17

Desarrollo continuo del procedimiento del ejemplo 1

Los componentes de reacción se impulsan des-

de dos recipientes de almacenamiento B 1 y B 2 en forma
continua a un recipiente de reacción. El recipiente de
almacenamiento B 1 contiene una mezcla de 10 000 partes
en peso de poliéter I, 612 partes en peso de hidrato de
5 hidrazina y 1380 partes en peso de agua; el recipiente
de almacenamiento B 2 contiene 2113 partes en peso de
diisocianato T 80.

La dosificación por minuto asciende, desde
B 1 a 119,90 g y desde B 2 a 21,13 g. La dosificación
10 total asciende, por lo tanto, a 141,03 g por minuto.

Modo de trabajo

La mezcla calentada en B 1 a 95° se reúne con
ayuda de una bomba gemela de émbolo en un mezclador está-
tico de la Firma Kenics (diámetro 1/4 pulgada; 21 elemen-
15 tos; volumen unos 3 cc) coaxialmente con el diisocianato
mantenido a 20°C de B2 (tiempo de residencia unos 1,3 se-
gundos) y con una presión previa de 2 a 3 bar se impul-
sa a un tubo de reacción de unos 6 m de longitud de ace-
ro. El diámetro del tubo es de unos 9 mm; la temperatura
20 en el interior se mantiene por calentamiento o bien enfri-
amiento en 130 ± 5°C. El tubo de reacción termina en un
recipiente separador en el cual la dispersión practicamen-
te libre de agua se sigue agitando durante un tiempo de
residencia medio de unos 4 a 8 minutos a 70°C y una pre-
25 sión de 20 Torr. El recipiente separador está unido a un

puede de destilación y a través de una bomba con un ulterior recipiente para la toma del producto.

La dispersión al 20 % de partícula fina, que se forma tiene a 25°C una viscosidad de 2460 cP.

5 Ejemplo 17 a (Ensayo comparativo)

Si se repite el ejemplo 17 sin el empleo simultáneo de agua se presenta ya en el mezclador estático una solidificación de la mezcla de reacción, siendo prácticamente imposible su impulsión al tubo de flujo de varias fases.

10

Ejemplo 18

Dispersión al 20 % de polihidrazodicarbonamida en aceite de ricino.

Receta:

15 80,0 partes en peso de aceite de ricino
16,9 partes en peso de diisocianato T 80
3,1 partes en peso de hidrazina (en forma de una solución acuosa de hidrato de hidrazina); en total
11,3 partes en peso de agua.

20 El modo de trabajo es análogo al ejemplo 1.
La viscosidad de la dispersión al 20 % a 25°C asciende a 5950 cP.

Ejemplo 18 a (Ensayo comparativo)

5 Si se repite el ejemplo, 18 con un contenido en agua total de la receta de solo 1,8 % en peso, referido a la mezcla total, se empasta el producto de reacción al separar el agua por destilación y finalmente se vuelve gomoso.

Ejemplo 19

Modificación de una dispersión según el ejemplo 1 c con formaldehído.

10 La dispersión al 20 % de polihidrazodicarbonamida del ejemplo 1 c) se mezcla - en caso dado aún antes de la destilación del agua - con una solución acuosa al 37 % de formaldehído (10 % en peso de formaldehído, referido a los sólidos de la dispersión) y una cantidad ca-
15 talítica de ácido fosfórico al 85 % y lentamente se calienta a 80 hasta 90°C. Finalmente se separa el agua bajo presión más reducida.

20 La dispersión prácticamente libre de formaldehído tiene a 25°C una viscosidad baja casi invariada y se puede emplear para la preparación de materiales espumados de poliuretano con ulterior resistencia al recalcamiento mejorada.

Ejemplo 20

Se procede como descrito en el ejemplo 19,

pero para la ulterior modificación de la dispersión de la polihidrazodicarbonamida se emplea, en lugar de una solución acuosa de formaldehído, un 10 %, referido a los sólidos, de una solución acuosa de dimetilolúrea.

5

La modificación produce solo un aumento de la viscosidad del 5 % de la dispersión de la polihidrazodicarbonamida.

Ejemplo 21

10

Dispersión al 20 % de hidrazodicarbonamida-bis-úrea en poliéster III.

Receta:

15

80,0 partes en peso de poliéster III,

1,1 partes en peso de hidrazina (empleada como hidrato de hidrazina diluido en agua)

1,2 partes en peso de amoníaco (agregado como solución acuosa al 25 %); en total

11,2 partes en peso de agua

17,7 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

Modo de trabajo (para los ejemplos 17 - 21)

20

En un aparato agitador con refrigerador de reflujo se introducen el agente de dispersión y los compuestos aminofuncionales disueltos en agua, a temperatura ambiente y bajo fuerte agitación se introduce el diisocianato calentado a unos 100°C directamente en la fa-

5 se líquida de la mezcla. La temperatura de reacción aumenta a unos 65 hasta 75°C. A continuación se retira el agua bajo presión más reducida. La dispersión de partícula fina al 20 % que se forma tiene a 25°C una viscosidad de 1920 cP.

10 Mediante ulterior tratamiento con formaldehído análogo al ejemplo 19 se puede modificar la dispersión en forma sencilla a una dispersión conteniendo grupos polimetilénúrea con una viscosidad solo muy ligeramente aumentada.

Ejemplo 22

Dispersión al 20 % de PHD/SAN (copolimero de polihidrazo-dicarbonamida/estireno-acrilonitrilo) en poliéster trifuncional.

15 Proporción en sólidos PHD : SAN = 1 : 1.

Receta:

20 824,00 partes en peso de un poliéster iniciado sobre trimetilolpropano de óxido propilénico y óxido etilénico con un índice OH de 34 y aproximadamente un 80 % de grupos OH primarios (a continuación denominada "Poliéster I") como agente de dispersión;

25 257,50 partes en peso de una dispersión al 40 % acuosa de estireno-acrilonitrilo (proporción en peso entre estireno y acrilonitrilo 72:28;

a continuación denominada "SAN-latex");
 25,25 partes en peso de monohidrato de hidrazina (al 99%)
 87,00 partes en peso de toluilendiisocianato (mezcla de
 isómeros 2,4:2,6 = 80:20; a continuación de-
 nominado "T 80")
 Índice (KZ) = $\frac{NCO}{NH} \cdot 100 = 100$; contenido en agua 13,7 %
 en peso, referido a la mezcla de reacción
 (incluyendo el agua)

Modo de trabajo general

10 En un aparato de caldera con agitador dotado
 de refrigerador de reflujo se reúnen el poliéter calenta-
 do a 60 - 75°C, el latex de polímero acuoso y el hidrato
 de hidrazina. El diisocianato se introduce con ayuda de
 un tubo de alimentación directamente en la solución calen-
 15 tada a 75°C tan rápidamente que por la poliadición de
 desarrollo exotérmico la temperatura suba a 85 - 95°C.
 Después se puede reducir lentamente la presión con lo que
 el agua que proviene del latex de polímero y el agua del
 hidrato se separe por destilación. Hacia final de la des-
 20 tilación del agua se aumenta la temperatura a 100 - 120°C/
 20 - 40 Torr. La dispersión prácticamente libre de agua
 se evacua en caliente a través de un tamiz de 100 µm.
 A 25°C ascienden las viscosidades (con un 20
 ó bien 10 % de contenido en sólidos) a 4650 ó bien 1780 cP.

Ejemplo 22 a

Dispersión al 40 % de PHD/SAN en poliéster I

Proporción en sólidos = 1:1

5 La receta y el modo de trabajo son iguales como en el ejemplo 22 pero empleando solo 309 partes en peso de poliéster I y un contenido en agua de 24.1 % en peso.

10 La dispersión de partícula fina tiene a 25°C al 4^o (2^o, 10) % una viscosidad de 68.500 (3.200, 1470) cP y en la forma altamente concentrada es especialmente adecuada como "mastercatch" para mezclar con poliésteres conteniendo grupos hidroxilo.

Ejemplo 23

Dispersión al 20 % de PHD/SBR (polihidrazodicarbonamida/polibutadieno) en poliéster I

15 Proporción en cuerpos sólidos PHD/SBR = 1:1

Receta

824,00 partes en peso de poliéster I como agente de dispersión

20 229,00 partes en peso de un latex de polibutadieno acuoso al 45 %

25,25 partes en peso de monohidrato de hidrazina (al 99%)

87,00 partes en peso de diisocianato "T 80"

KZ = 100; contenido en agua 11,6 % en peso

25 El modo de trabajo es el mismo indicado en el ejemplo 22.

La dispersión anhidro tiene a 25°C al 20 % una viscosidad de 4480, al 10 % de 1880 cP.

Ejemplo 24

- 5 Dispersión al 20 % de PHD/ABS (copolímero de injerto) en poliéter ramificado
- Proporción en sólidos = 1:1
- Receta:
- 10 824,00 partes en peso de un poliéter iniciado sobre trimetilolpropano de óxido propilénico y óxido etilénico (índice OH = 35; aproximadamente un 70 % de grupos Oh primarios; a continuación denominado poliéter II), como agente de dispersión;
- 15 312,00 partes en peso de una dispersión acuosa al 33 % de 70 % en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo y 30 % en peso de copolímero de injerto de polibutadieno, estireno y acrilonitrilo (a continuación denominada "dispersión ABS")
- 20 25,25 partes en peso de monohidrato de hidrazina (al 99 %)
- 87,00 partes en peso de 2,4-toluidiisocianato (a continuación denominado "T 100")
- Kz = 100; contenido en agua: 17,5 % en peso
- 25 El modo de trabajo es el mismo indicado en el ejemplo 22. La dispersión estable, anhidro, al 20 (10)%

tiene a 25°C una viscosidad de 6.900 (1790)cP.

Ejemplo 25

Dispersión al 20 % de PHD/PE (proporción de sólidos 1:1) en poliéster II

5 La receta y el modo de trabajo son idénticos al ejemplo 24, pero en lugar de la dispersión ABS se emplean 257,5 partes en peso de una dispersión PE al 40 %. El contenido en agua durante la poliadición de diisocianato asciende a un 13,7 % en peso.

10 La dispersión al 20 (10) % tiene a 25°C una viscosidad de 8450 (2160) cP.

Ejemplo 26

Dispersión al 20 % de PHD(OH)₂ (polihidrazodicarbonamida conteniendo grupos hidroxilo) /elastomero PUR en poliéster III. Proporción en sólidos = 15:5

15

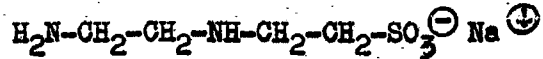
Receta

1267 partes en peso de polipropilenglicol lineal con grupo OH secundarios (a continuación denominado "poliéster III") índice OH = 56, como agente de dispersión;

20

188,6 partes en peso de una dispersión al 40 % aniónica, acuosa de PUR de un poliéster de hexandiol, neopentilglicol y ácido adípico (Peso molecular 1800), 1,6-hexametilendiisocianato, etí-

lendiamina y el sulfonato diamínico de fórmula



(Shore A - dureza 60)

50,5 partes en peso de monohidrato de hidrazina (al 99 %)

13,0 partes en peso de etanolamina

192,5 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato

KZ $\left(\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}\right)$. 100 = 100; contenido en agua: 11,8 % en peso

KZ $\left(\frac{\text{NCO}}{\text{NH}+\text{OH}}\right)$. 100 = 91

Modo de trabajo

El agente de dispersión, la dispersión acuosa de PUR y el compuesto NH se presentan como descrito en el ejemplo 22 y la mezcla se calienta a 95°C antes de comenzar la introducción del diisocianato. Con la destilación del agua bajo presión reducida se puede comenzar inmediatamente después de la adición del diisocianato.

La dispersión anhidro, estable, tiene a 25°C una viscosidad de 590 cP y posee un fuerte efecto según Tyndall.

Ejemplo 26 a

Dispersión al 40 % de PHD(OH)₂/PUR.

Se repita el ejemplo 26, pero empleando solo 475 partes en peso de poliéster III y un contenido en agua de un 13,9 % en peso.

La dispersión al 40 (20) % tiene a 25°C

una viscosidad de 4310 (575) cP.

Ejemplo 27

Dispersión al 20 % de PHD(OH)₂/PUR en poliéster ramificado. Proporción en sólidos = 15:5.

5

Receta:

1267,0 partes en peso de un polietilenglicol iniciado sobre primetilolpropano con un índice OH de 550 (poliéster IV)

10

188,6 partes en peso de una dispersión al 40 %, catiónica, acuosa, reticulada de un poliéster de ácido adípico/ácido ftálico/dietilenglicol (peso molecular = 1700), partes aproximadamente iguales de toluileno- y hexametilendiisocianato, N-metildietanolamina, dietilentriammina y dimetilsulfato como agente de cuaternización (Dureza Shore A 85);

15

50,5 partes en peso de monohidrato de hidrazina (al 99 %)

13,0 partes en peso de etanolamina

20

192,5 partes en peso de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 2,4:2,6 = 4:1)

KZ ($\frac{NCO}{NH}$) . 100 = 100; contenido en agua: 11,8 % en peso

KZ ($\frac{NCO}{NH+OH}$) . 100 = 91

25

La dispersión preparada como en el ejemplo 26 de partícula fina, al 20 % tiene una viscosidad a 25°C de 2.100 cP.

Ejemplo 28

Dispersión al 10 % de BHS aromático (bisúrea) en poli-
éter trifuncional

Receta

- 5 936 partes en peso de un poliéter iniciado sobre trime-
tilolpropano de óxido propilénico y óxido eti-
lénico con el índice OH 34 y aproximadamente
un 80 % de grupos OH primarios (a continuación
denominado poliéter I) como agente de disper-
10 sión;
- 68 partes en peso de una solución acuosa al 25 % de amo-
niaco;
- 87 partes en peso de toluilendiisocianato (mezcla de isó-
meros 2,4 : 2,6 = 80:20, a continuación deno-
15 minado "T 80")

Contenido en agua

4,7 % en peso, referido a la mezcla de reacción incluyen-
do el agua.

Modo de trabajo y condiciones de reacción

- 20 En un aparato de caldera con agitador y refrigerador de
reflujo se introducen el agente de dispersión y la so-
lución acuosa de amoniaco a temperatura ambiente (18 has-
te 25°C) y el diisocianato T 80 se introduce directamente
bajo agitación en la fase líquida de la mezcla de manera
25 que la temperatura debido al desarrollo exotérmico de la

reacción de poliadición suba a 50 hasta 70°C. Terminada la adición de isocianato se puede comenzar inmediatamente con la destilación del agua bajo presión mas reducida. La dispersion caliente, libre de agua se puede evacuar a través de un tamiz de 100 μ .

A 25°C tiene la dispersión una viscosidad de 2560 cP.

Ejemplo 28 a

El ejemplo 28 se repita bajo las condiciones allí indicadas empleando los mismos componentes de partida, pero con un contenido en agua de un 10 % en peso en la mezcla de reacción y empleando una cantidad tal de poliéster I de manera que se forma una dispersión al 20 %. La dispersión al 20 % anhidro, así obtenida, tiene directamente después de su preparación una viscosidad de 7430 cP a 25°C. Al almacenar durante largo tiempo a temperatura ambiente sube lentamente la viscosidad de la dispersión al 20 %. Sin embargo, al agitar durante 5 minutos a temperatura ambiente se puede volver a bajar a su valor original. Después de diluir con poliéster I adicional a un 10 % de contenido en sólidos presenta la dispersión una viscosidad de 2050 cP/25°C. La viscosidad de esta dispersión al 10 % se mantiene constante, también después de un largo almacenamiento.

Ejemplo 29

Dispersión aromática al 10 % de BHS en poliéter trifuncional.

Receta

- 5 1917 partes en peso de poliéter I
102 partes en peso de solución acuosa al 25 % de amoniac
niaco
187,5 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano
(denominada a continuación "D 44")

10 Contenido en agua

3,5 % en peso.

Condiciones de reacción

- El diisocianato D 44 calentado a 90 hasta 110°C se introduce como descrito en el ejemplo 28 en la mezcla del
15 agente de dispersión y la solución de amoniac y después se separa el agua por destilación.

La viscosidad de la dispersión al 10 % asciende a 25°C a 3610 cP.

Ejemplo 30

- 20 Dispersión aromática al 20 % de BHS en un poliéter lineal.

Receta

- 416 partes en peso de propilenglicol lineal (índice OH
56; a continuación denominado poliéter II)
25 como agente de dispersión;

68 partes en peso de solución acuosa al 25 % de amoniaco
 87 partes en peso de diisocianato T 80
Contenido en agua: 8,9 % en peso

5 El modo de trabajo es el mismo como en el
 ejemplo 28. La dispersión al 20 % tiene a 25°C una visco-
 sidad de 1930 cP, que no se varia, tampoco después de un
 largo almacenamiento.

Ejemplo 31

10 Dispersión aromática al 20 % de BHS en un poliéter lineal

Receta

1136 partes en peso de poliéter II

136 partes en peso de solución acuosa al 25 % de amoniaco

56 partes en peso de agua

250 partes en peso de diisocianato D 44.

15 Contenido en agua:

10 % en peso

Las condiciones de reacción son la mismas
 como en el ejemplo 29. La dispersión al 20 % de partí-
 culas finas tiene a 25°C una viscosidad de 1960 cP.

20 Ejemplo 31 a

Dispersión al 20,9 % de PMHS (polimetilendrea) en poli-
 éter lineal

Si se deja actuar sobre la dispersión de BHS
 del ejemplo 31, en caso dado aún antes de la separación

5 por destilación del agua, una cantidad tal de solución acuosa de formalina de manera que cada 2 grupos úrea corresponda una molécula de formaldehído, durante una hora a 70 hasta 95°C en presencia de una cantidad catalítica de ácido fosfórico al 85 %, entonces se obtiene una dispersión de polimetilénúrea que anhídrico, a 25°C tiene un contenido en sólidos de un 20,9 (10) % y una viscosidad de 2860 (1680) cP.

10 Ejemplo 32

Dispersión alifática al 20 % de BHS en un poliéter lineal.

Receta

808 partes en peso de poliéter II
 136 partes en peso de solución acuosa al 25 % de amoníaco
 15 10 partes en peso de agua
 168 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato

Contenido en agua:

10 % en peso
 La preparación de la dispersión se efectúa análogo al
 20 ejemplo 28.
 A 25°C tiene la dispersión anhídrico al 20 (15, 10) % una viscosidad de 9800 (1750, 1040) cP.

Ejemplo 33

Dispersión aromática al 20 % de BHS en monoetilenglicol

Receta

416 partes en peso de monoetilenglicol

68 partes en peso de solución acuosa al 25 % de amoniaco

87 partes en peso de diisocianato T 80

5

Contenido en agua

8,9 % en peso

10

La preparación de la dispersión se efectúa como en el ejemplo 28. La viscosidad de la dispersión anhidro es, como indica la tabla a continuación, dependiente en gran escala tanto del contenido en sólidos como también de la temperatura.

Contenido en sólidos (% en peso)	Temperatura (° C)	Viscosidad (cP)
20	25	Pasta altamente viscosa
20	50	270
17,5	50	150
17,5	40	175

15

Ejemplo 34

Dispersión aromática al 20 % de BHS en monoetilenglicol

20

Se repite el ejemplo 31 pero empleando 1136 partes en peso de monoetilenglicol en lugar de poliéter II.

La viscosidad de la dispersión estable de par

ticulas finas asciende (en dependencia del contenido en sólidos) a 25°C:

Contenido en sólidos (% en peso)	20	17,5	15	10
Viscosidad (cP)	1200	700	200	71

5

Ejemplo 35

Dispersión al 20 % de BHS/SAN en un poliéster lineal

Proporción en sólidos: 1:1

Receta

1136 partes en peso de poliéster II

10

355 partes en peso de una dispersión acuosa al 40 % de estireno/acrilonitrilo (Proporción en peso estireno:acrilonitrilo = 72:28) denominada a continuación "latex SAN"

15

68 partes en peso de una solución acuosa al 25 % de amoníaco

125 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano

Contenido en agua

15,7 % en peso

Modo de trabajo

20

En un aparato agitador con suplemento de destilación se mezclan el agente de dispersión, el latex SAN y la solución acuosa de amoníaco a temperatura ambiente y el diisocianato D 44 calentado a 80-100°C se introduce lentamente en la mezcla líquida y, en caso dado, con ayuda de un intercambiador de calor se pone la temperatura

25

de reacción en 60 - 70°C hasta que ya no se puede demostrar ningun isocianato libre más. El agua se separa por destilación a presión reducida.

5 La viscosidad de la dispersión al 20 (10) % en agua asciende a 25°C a 4200 (1680)cP.

Ejemplo 35 a

Dispersión de PMHS (polimetilénúrea)/SAN de la dispersión PHS/SAN del ejemplo 35

10 Si la dispersión al 20 % descrita en el ejemplo 35 (en caso dado aún antes de la destilación del agua) se mezcla con la cantidad equivalente a los grupos úrea calculados de una solución de formaldehído y se agrega una cantidad catalítica de ácido fosfórico al 85 %, se presenta en el transcurso de 60 - 90 minutos a 70 -100° C
15 la reacción de condensación a la polimetilénúrea aromática.

La dispersión al 20,3 %, libre de agua, estable, de PMHS/SAN obtenida tiene a 25°C una viscosidad de 4440 cP.

20 Ejemplo 36

Dispersión al 20 % de PHS/ABS el poliéster lineal.

Proporción en sólidos 1:1

La receta y el modo de trabajo son idénticos al ejemplo 35, pero sin embargo se emplean 430 partes en

5 peso de una dispersión al 33 % , acuosa, de ABS (70 % en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo y 20 % en peso de copolímero de injerto de polibutadieno, estireno y acrilonitrilo). El contenido en agua asciende a un 19,3 % en peso.

La dispersión al 20 (10) % tiene a 25°C una viscosidad de 3480 (1450) cP.

Ejemplo 36 a

10 Dispersión al 20,3 % de PMHS/ABS

Condensando los grupos úrea formados por poliadición de poliisocianato en la dispersión del ejemplo 36 con formaldehído, análogo al ejemplo 35 a, se obtiene una dispersión de partícula fina con una viscosidad de 3610 cP/25°C.

15

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 alteran su principio fundamental.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención in situ de dispersiones acuosas de productos de poliadicción de poliisocianato en compuestos conteniendo grupos hidroxilo como agente de dispersión, por reacción de
- 5
- 1) poliisocianatos orgánicos con
 - 2) compuestos conteniendo grupos amino primarios y/o secundarios y/o grupos hidroxilo primarios, y/o amoniacos, así como en caso dado formaldehído, en
 - 10 3) compuestos conteniendo como mínimo un grupo hidroxilo, donde los compuestos 3 poseen grupos hidroxilo secundarios en caso de que como compuestos 2 se empleen aquellos con grupos hidroxilo primarios, caracterizado porque los componentes de reacción se hacen reaccionar en presencia
 - 15 de más de un 4 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción inclusive el agua y, en caso dado, a continuación se retira el agua en forma en si conocida.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente 2) se emplean aminas como mínimo difuncionales y/o hidrazinas y/o hidrazidas y/o NH_3 .
- 20
3. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como componentes de reacción 1) ó bien
- kg

2) se emplean simultaneamente y en proporción monoisocianatos y/o monoaminas primarias o bien secundarias y/o monohidrazidas.

5

4. Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción se emplean simultaneamente disolventes orgánicos inertes.

10

5. Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque la reacción de poliadición de poliisocianato se deja desarrollar en presencia de un latex polimero acuoso ó en la solución acuosa de un poliuretano iónico.

15

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque al agente de dispersión que lleva grupos hidroxilo se le agrega un latex de polimero acuoso o la solución acuosa de un poliuretano iónico y después se preparan in situ los productos de poliadición de poliisocianato.

20

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se emplea una dispersión acuosa de polimero con un contenido en sólidos entre un 5 y 55 % en peso.

69

- 5 8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque primeramente se prepara en forma conocida in situ la dispersión de un polímero de vinilo ó de un producto de policondensación en el agente de dispersión que contiene grupos hidroxilo y después se deja desarrollar la reacción de poliadición de poliisocianato en presencia de agua.
- 10 9. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el polímero se agrega dispersado en un medio orgánico no acuoso al agente de dispersión que lleva grupos hidroxilo y después, una vez agregada el agua, se deja desarrollar la reacción de poliadición de poliisocianato.
- 15 10. Procedimiento según la reivindicación 1 a 9, caracterizado porque como agente de dispersión se emplea un poliéster en bruto no purificado, conteniendo agua, disolventes orgánicos y sales alcalinas, tal y como se obtiene en la preparación industrial de los poliéster-polióles.
- 20 11. Procedimiento según la reivindicación 1 a 10 caracterizado porque la reacción de los componentes 1) y 2) en el agente de dispersión 3) se efectúa en forma discontinua en aparatos de calderas de agitación con refrigeración.

kg

dor de reflujo.

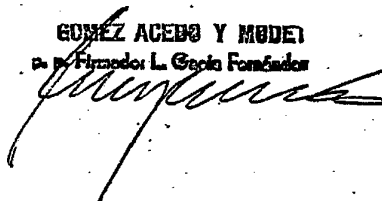
12. Procedimiento para la obtención in situ de dispersiones acuosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 90 hojas escritas a máquina por una sola cara.

11 NOV. 1976
Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GONZÁLEZ ACEVEDO Y MORA
p. p. Firmado: L. García Fernández



129