



10 ES	11 NUMERO	12 A 1
21	453.243	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	11-11-76	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 50 860.5	12.11.75	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G11C08L	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ESTABLES, DE VISCOSIDAD RELATIVAMENTE BAJA, DE PRODUCTOS DE POLIADICION DE POLIISOCIANATO.

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Dr. Artur Reischl, Dr. Armin Zenner, Dr. Gert Jabs,  
Dr. Alberto Carlos González-Dörner, Dr. Werner Dietrich.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de dispersiones estables, de viscosidad relativamente baja, de partícula fina, de productos de poli-  
5 adición de poliisocianato en compuestos que llevan grupos hidroxilo y el empleo de tales dispersiones como componentes de partida para la preparación de materiales sintéticos de poliuretano.

Para la preparación de dispersiones de poliuretano en agua se conocen una serie de procedimientos. Una representación resumida se encuentra, por ejemplo, en D. Dieterich y  
10 H. Reiffin "Die Angewandte Makromolekulare Chemie" 26, 1972 (páginas 85-106), D. Dieterich et al. en Angewandte Chemie, 82, 1970 (páginas 53-63), así como D. Dieterich et al. en J. Oil Col. Chem. Assoc. 53, 1970 (páginas 363-379). En estos informes se  
15 da también un amplio resumen sobre la literatura. El procedimiento de preparación de dispersiones de poliuretano preferente en la práctica, consiste en hacer reaccionar un prepolímero de NCO disuelto en un disolvente orgánico con un agente prolongador de  
20 cadena. Aquí contiene bien el prepolímero o bien el agente prolongador de cadena grupos iónicos o grupos capacitados para la formación de iones. En el transcurso de la reacción de poliadición o después se transforman estos grupos capaces de formar  
iones en grupos iónicos. Simultáneamente o también a continuación se efectúa el desarrollo de la dispersión acuosa mediante  
25 adición de agua y separación por destilación del disolvente orgánico. En este modo de trabajo es necesario, como se aprecia fácilmente, que el disolvente tenga un punto de ebullición, que se encuentre por debajo de aquél del agua.

La constitución definida de materiales sintéticos de  
30 poliuretano en un disolvente o bien agente de dispersión orgáni-

co, que lleve grupos hidroxilo, sin embargo, no es generalmente posible, ya que la reacción de poliadicción transcurre en este caso en forma inespecífica, es decir, que no se puede evitar la reacción simultánea del disolvente o bien agente de dispersión.  
5 que lleve grupos hidroxilo.

Ya se conocen productos de poliadicción de diisocianato especiales, obtenidos directamente en poliéteres o poliésteres como agente de dispersión. Así, según las enseñanzas de la publicación alemana DAS 1 168 075 se hacen reaccionar los isocianatos con alcoholes primarios difuncionales en un poliéter o  
10 poliéster (peso molecular 500-3.000) como agente de dispersión, conteniendo el poliéter o bien poliéster como mínimo 2 grupos hidroxilo (exclusivamente secundarios) en la molécula. Según la publicación alemana DAS 1 260 142 se poliadiccionan en un poli-  
15 propilenglicoléter como agente de dispersión in situ los compuestos que contienen grupos NCO y NH. Como, sin embargo, también aquí, como más arriba se ha explicado, según las condiciones de reacción reacciona simultáneamente una parte más o menos grande del agente de dispersión, se forman, según la publicación alema-  
20 na DAS 1 168 075 ó bien 1 260 142, unas dispersiones muy altamente viscosas, que pueden servir como agentes espesadores para agentes auxiliares textiles o de teñido. En todos los casos, está la preparación de las dispersiones, sin embargo, limitada a aquellos productos, en los cuales el agente de dispersión y  
25 el agente prolongador de cadena empleado para la reacción de poliadicción presenten reactividades muy diferenciadas con respecto a los isocianatos.

Una dispersión al 20 % de polihidrazodicarbonamida en un polipropilenglicoléter según la publicación alemana DAS  
30 1 260 142 presenta ya una viscosidad superior a 200.000 cP a

25°C. Esto corresponde a más de 200 veces la viscosidad del agente de dispersión puro. En un ensayo para preparar una dispersión al 40 % se presenta una solidificación de la mezcla de reacción antes de completarse la poliadición. Las altas viscosidades que se presentan con proporciones en sólidos relativamente reducidos, limita extraordinariamente las posibilidades de aplicación de los productos del procedimiento, ya que en muchos terrenos de aplicación no es posible emplear para su dosificación los dispositivos dosificadores usuales. En la preparación de materiales espumados de poliuretano, para los cuales según una propia proposición anterior (publicación alemana DOS 2 423 984) se pueden emplear tales dispersiones, deberán encontrarse las viscosidades de los productos de partida, por ejemplo, por debajo de aproximadamente 2.500 cP, si se emplean máquinas de alta presión generalmente utilizadas.

Según otra proposición anterior (publicación alemana DOS 2 513 815) también es posible preparar dispersiones de viscosidad relativamente baja de poliúreas y/o polihidrazodicarbonamidas en poliéteres que llevan grupos hidroxilo, si la reacción de poliadición se deja desarrollar en forma continua en mezcladores de flujo. El procedimiento tiene la desventaja de que se necesita una técnica de dosificación y mezcla relativamente costosa, que no es rentable para las cargas de producción usuales; además, en algunos casos puede la mayor concentración de sólidos originar considerables dificultades para la evacuación del calor de reacción.

Naturalmente, según este procedimiento y por las mismas razones, solamente se pueden preparar tipos de dispersiones especiales. Productos de poliadición de poliisocianato definidos tampoco se pueden preparar según este procedimiento, ya que

no se puede excluir una reacción simultánea del agente de dispersión que lleva grupos hidroxilo.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente que en forma sencilla se pueden preparar dispersiones estables de productos de poliadición de poliisocianato catiónicos, aniónicos o también no iónicos de composición definida en compuestos que llevan grupos hidroxilo, si se parte de dispersiones de poliuretano (úrea) acuosas terminadas, éstas se mezclan con un compuesto que lleve grupos hidroxilo, que hierva por encima de 100°C, y, en caso dado, a continuación se separa el agua total o parcialmente por destilación.

Independientemente del hecho de que desde un principio no era de esperar que se pudiesen transformar dispersiones acuosas estables, pero también sedimentantes y redispersables de productos de poliadición de poliisocianato en dispersiones estables cuando se intercambia el agua como agente de dispersión por un compuesto que lleva grupos hidroxilo, esto resulta, ante todo, también sorprendente, porque se pueden obtener dispersiones, según la presente invención, de viscosidad relativamente baja y partículas finas:

Un contenido en agua de 10, 15 ó 20 % en peso (referido a la cantidad total del compuesto polihidroxílico y agua) aumenta la viscosidad, por ejemplo, de un polialquilenéterglicol a 25°C a 4, 8 ó bien más de 50 veces el valor original (3.500, 7.300 ó bien más de 50.000 cP).

Al aumentar más aún el contenido en agua, se desmezcla en muchos casos la solución o emulsión, que inicialmente se forma bajo separación de fases. Tanto el alto aumento de la viscosidad, como también el desmezclado, habrían de hacer que el especialista considerase inadecuada la introducción de agua en

el agente de dispersión que lleva grupos hidroxilo para la obtención de dispersiones estables, de baja viscosidad, de productos de poliadicción de poliisocianato.

5 Si se intenta trasladar, según la patente US 3 869413, el procedimiento de la presente invención a los latex de polímero usuales (latex de caucho, latex de PVC, dispersiones de acrilato, etc.), entonces se aprecia frecuentemente que ya al agregar polioles de alto peso molecular se forma una pasta o se precipita al separar el agua por destilación (también cuando se  
10 trabaja bajo presión reducida).

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de dispersiones estables, de viscosidad relativamente baja, de productos de poliadicción de poliisocianato en compuestos que llevan grupos hidroxilo como  
15 agente de dispersión, que se caracteriza porque una dispersión acuosa terminada de un poliuretano, poliúrea o polihidrazodicarbonamida se mezcla con un compuesto que hierva por encima de los 100°C, y que contenga como mínimo uno, preferentemente como mínimo dos grupos hidroxilo, y a continuación se separa, en caso  
20 dado, el agua total o parcialmente por destilación.

Las dispersiones obtenidas según la presente invención en alcoholes de alto y/o bajo peso molecular, polivalentes, se pueden hacer reaccionar con poliisocianatos así como, en caso  
25 dado, agentes prolongadores de cadena y ulteriores aditivos, en forma en sí conocida, a productos de poliadicción de alto peso molecular. Se forman así materiales sintéticos de poliuretano modificados con propiedades químicas y físicas mejoradas.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, también el empleo de las dispersiones obtenidas según la presente  
30 invención como componentes de partida para la preparación de

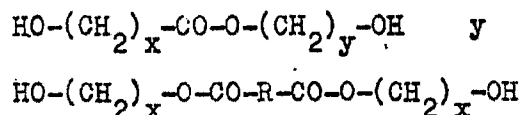
materiales sintéticos de poliuretano, especialmente de materiales espumados.

Agentes de dispersión preferentes según la presente invención (es decir, la fase coherente exterior de la dispersión) son los polioles de alto y/o bajo peso molecular, en sí conocidos en la química de los poliuretanos como componentes de reacción, con 2-8, preferentemente 2-6, con especial preferencia 2-4, grupos hidroxilo primarios y/o secundarios. Su peso molecular se encuentra por lo general entre 62 y 16.000, preferentemente entre 62 y 12.000, con especial preferencia entre 106 y 8.000.

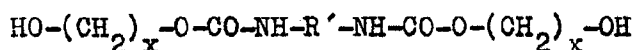
Son éstos, por una parte, por ejemplo, los glicoles o bien polioles de bajo peso molecular, con un peso molecular entre 62 y unos 400, que, en caso dado, contienen también enlaces éter, tioéter o éster, y, por otra parte, poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, y poliéster-amidas con pesos moleculares superiores a 400, tal y como son conocidos para la obtención de poliuretanos.

Agentes de dispersión de bajo peso molecular adecuados (que, en caso dado solamente se emplean como componente mixto) son además de los dioles o bien trioles, generalmente empleados en la química de los poliuretanos, como agentes prolongadores de cadena o bien agentes de reticulación, tales como, por ejemplo, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandirol-(1,6), octandirol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexanodimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propanodirol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4) o trimetiloletano, especialmente los glicoles de carácter hidrófilo, tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y los polieti

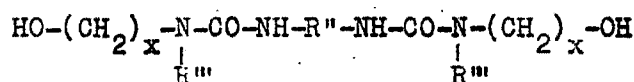
lenglicoles con un peso molecular hasta 400. Según la presente invención, se pueden emplear, sin embargo, también los compuestos, tales como dipropilenglicol, polipropilenglicoles con un peso molecular hasta 400, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso molecular hasta 400, tioglicol y aceite de ricino como agentes de dispersión, asimismo los ésterdiores de fórmula general:



donde R significa un resto alquileno o bien arileno con 1-10, preferentemente 2-6, átomos de carbono, x significa 2 - 6 e y representa 3 - 5, por ejemplo, éster del ácido  $\delta$ -hidroxibutil- $\epsilon$ -hidroxicaprónico, éster del ácido  $\omega$ -hidroxihexil- $\gamma$ -hidroxibutírico, adipato de bis-( $\beta$ -hidroxietilo) y tereftalato de bis-( $\beta$ -hidroxietilo); así como los dioluretanos de fórmula general

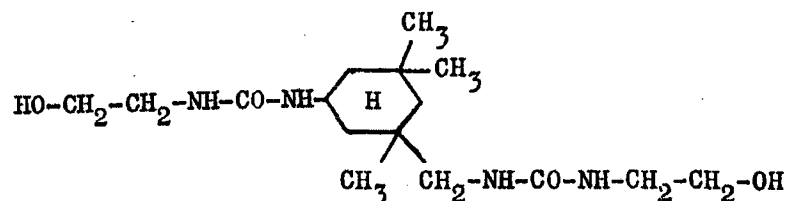


donde R' significa un resto alquileno, cicloalquileno o arileno con 2-15, preferentemente 2-6 átomos de carbono, y x representa un número entre 2 y 6, por ejemplo, 1,6-hexametilen-bis-( $\beta$ -hidroxietiluretano) ó 4,4'-difenilmetan-bis-( $\delta$ -hidroxibutiluretano); o también las diolúreas de fórmula general



donde R'' significa un resto alquileno, cicloalquileno o arileno con 2-15, preferentemente 2-9, átomos de carbono, R''' significa H o CH<sub>3</sub> y x representa 2 ó 3, por ejemplo, 4,4'-difenilmetan-

bis-( $\beta$ -hidroxietilúrea), o el compuesto



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

Los poliésteres de alto peso molecular conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración como agentes de dispersión, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes, y, en caso dado,  
10 adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como  
20 ejemplos de ellos sean mencionados: ácido succínico, ácido acético, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahydroftálico, anhídrido hexahydroftálico, anhídrido endometilentetrahydroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dimeros y trimeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con  
25

ácidos grasos monómeros, 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-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxicaprónico.

Los poliéteres con alto peso molecular, preferentes según la presente invención como agentes de dispersión, se preparan en forma en sí conocida por reacciones de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos con óxidos alquilénicos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, óxido estirénico, tetrahidrofurano o epiclorohidrina o con mezclas arbitrarias de estos óxidos alquilénicos. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliéteres, que presentan principalmente grupos OH primarios.

Compuestos iniciadores adecuados con átomos de hidrógeno reactivos son, por ejemplo, agua, metanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) ó -(1,3), butilenglicol-(1,4) o -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, manita, sorbita, glicósido metílico,

azúcar de caña, fenol, isononilfenol, resorcina, hidroquinona, 1,2,2- ó bien 1,1,3-tris-(hidroxifenil)-etano, amoníaco, metilamina, etilendiamina, tetra- o hexametilendiamina, dietilentriamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, anilina, 5 fenilendiamina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno y polifenilpolimetileno-poliaminas, tal y como se obtienen por condensación de anilina y formaldehído. Como iniciadores entran, además, en consideración también los materiales resinosos del tipo fenol y resol.

10 También se pueden emplear los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

15 De entre los poliéteres 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 politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

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

25 Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquéllos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propan-

30

diol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

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

10 Según la presente invención se pueden emplear, naturalmente, como más arriba se ha indicado, las mezclas de los agentes de dispersión de alto o bien de bajo peso molecular mencionados.

15 Los compuestos hidroxílicos o bien sus mezclas, empleadas, según la presente invención, como agentes de dispersión, se han de seleccionar, de manera que (en caso dado, después de agregar un disolvente inerte) sean líquidos a la temperatura, bajo la cual, según la presente invención, se agrega la dispersión acuosa (10-100°C, preferentemente 30-80°C). La viscosidad deberá ascender aquí por lo general a menos de 20.000 cP, preferentemente a menos de 5.000 cP, para que se puedan emplear  
20 los aparatos agitadores y mezcladores usuales.

25 En caso de emplear, al mismo tiempo, disolventes inertes, entonces con preferencia aquéllos que antes o con agua se puedan separar por destilación como azeotropo, por ejemplo, acetona, tetrahidrofurano, benceno y tolueno.

30 Como ya se ha mencionado, se pueden preparar según el procedimiento de la presente invención, tanto dispersiones de poliuretano catiónicas, como también aniónicas y no iónicas. Preferentemente se emplean aquellas dispersiones acuosas de poliuretano, que al secar suministren láminas de poliuretano

con propiedades elásticas. Bajo esto se han de entender especialmente los poliuretanos o bien poliúreas o polihidrazodicar-  
bonamidas elásticos como goma y como mínimo tenaces al impacto  
5 en pieza entallada; que tengan una dureza a la presión de bola inferior a  $1400 \text{ kp/cm}^2$  (60 segundos según DIN 53 456), preferentemente una dureza Shore D de menos de 55, con especial preferencia una dureza Shore A inferior a 98. Para fines de aplicación especiales se pueden emplear como dispersión, naturalmente, poliuretanos más duros.

10 Dispersiones acuosas de poliuretano adecuadas para el procedimiento de la presente invención se obtienen según el procedimiento descrito al principio, en general, siempre que en la preparación de los poliuretanos se emplean simultáneamente  
15 componentes que contengan grupos iónicos o bien grupos capacitados para la formación de iones, y, además, como mínimo un grupo NCO o bien como mínimo un átomo de hidrógeno, que reacciona con los grupos isocianato. Como compuestos de esta clase, en caso dado también en mezcla, entran, por ejemplo, los siguientes en consideración:

- 20 1) Compuestos que llevan grupos amino terciarios básicos, neutralizables o cuaternizables con ácidos acuosos:
- a) Alcoholes, especialmente aminas secundarias alcoxiladas, alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas, por ejemplo, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, N,N-dibutiletanolamina, 1-dimetilamino-propanol-(2), N,N-metil- $\beta$ -hidroxietil-anilina, N,N-metil- $\beta$ -hidroxipropil-anilina, N,N-etil- $\beta$ -hidroxietil-anilina, N,N-butil- $\beta$ -hidroxietil-anilina, N-oxietilpiperidina, N-oxietilmorfolina,  $\alpha$ -hidroxietilpiridina y  $\gamma$ -hidroxietil-quinolina.
- 25
- 30 b) Dioles y trioles, especialmente aminas primarias alcoxila-

das alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas, por ejemplo, N-metil-dietanolamina, N-butil-dietanolamina, N-oleil-dietanolamina, N-ciclohexil-dietanolamina, N-metil-diisopropanolamina, N-ciclohexil-diisopropanolamina, N,N-dioxietyl-anilina, N,N-dioxietyl-m-toluidina, N,N-dioxietyl-p-toluidina, N,N-dioxipropil-naftilamina, N,N-tetraoxietyl- $\alpha$ -aminopiridina, dioxietyl-piperazina, butildietanolamina polietoxilada, metildietanolamina polipropoxilada (peso molecular 1000), metildietanolamina polipropoxilada (peso molecular 2000), poliésteres con grupos amino terciario, tri- $\sqrt{2}$ -hidroxipropil-(1)-amina, N,N-di-n-(2,3-dihidroxipropil)-anilina, N,N'-dimetil-N,N'-bis-oxietylhidrazina y N,N'-dimetil-N,N'-bis-oxipropil-etilendiamina.

c) Aminoalcoholes, por ejemplo, los productos de adición obtenidos por hidrogenación de óxido alquilénico y acrilonitrilo con aminas primarias, tal como N-metil-N-(3-aminopropil)-etanolamina, N-ciclohexil-N-(3-aminopropil)-propanol-(2)-amina, N,N-bis-(3-aminopropil)-etanolamina y N-3-aminopropil-dietanolamina.

d) Aminas, por ejemplo, N,N-dimetilhidrazina, N,N-dimetil-etilendiamina, 1-di-etilamino-4-amino-pentano,  $\alpha$ -aminopiridina, 3-amino-N-etilcarbazol, N,N-dimetil-propilen-diamina, N-amino-propil-piperidina, N-amino-propil-morfolina, N-amino-propiletilendiamina y 1,3-bis-piperidino-2-amino-propano.

e) Diaminas, triaminas, amidas, especialmente por hidrogenación de productos de adición de productos de adición de acrilonitrilo a aminas primarias o di-secundarias, por ejemplo, bis-(3-aminopropil)-metilamina, bis-(3-aminopropil)-ciclohexilamina, bis-(3-aminopropil)-anilina, bis-(3-aminopropil)-toluidina, diaminocarbazol, bis-(aminopropoxietyl)-butilamina, tris-(aminopropil)-amina o N,N'-bis-carbonamidopropil-hexametilendiamina, así como los compuestos obtenibles por adición de acrilamida

a diaminas o dioles.

2) Compuestos que contienen átomos de halógeno capacitados para la reacción de cuaternización o los ésteres correspondientes de ácidos fuertes:

- 5 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, 4-clorobutanol, 3-bromopropanol,  $\beta$ -cloroetilamina, 6-clorohexilamina, éster de ácido etanolamin-sulfúrico, N,N-bis-hidroxietyl-N'-m-clorometilfenilúrea, N-hidroxietyl-N'-clorohexilúrea, glicerinamino-cloroetyl-uretano, cloro-acetyl-etilendiamina, bromoacetyl-dipropilentriamina,
- 10 tri-cloroacetyl-trietylentetramina, glicerin- $\alpha$ -bromohidrina, glicerin- $\alpha$ -clorohidrina polipropoxilada, poliésteres con halógeno alifáticamente ligado ó 1,3-dicloropropanol-2.

Como isocianatos correspondientes sean mencionados:

- 15 Clorohexilisocianato, m-clorofenil-isocianato, p-clorofenilisocianato, bis-clorometil-difenilmetan-diisocianato, cloruro 2,4-diisocianato-bencílico, cloruro 2,6-diisocianato-bencílico, N-(4-metil-3-isocianatofenil)- $\beta$ -bromoetyluretano.

3) Compuestos que llevan grupos ácido carboxílico o grupos hidroxilo capacitados para la formación de sal:

- 20 a) Ácidos hidroxil- y mercapto-carboxílicos: ácido glicólico, ácido tioglicólico, ácido láctico, ácido tricloroláctico, ácido málico, ácido dióximaléico, ácido dióxifumárico, ácido tartárico, ácido dióxitartárico, ácido múquico, ácido sacárico, ácido cítrico, ácido gliceril-bórico, ácido pentaeritrita-bórico,
- 25 ácido manita-bórico, ácido salicílico, ácido 2,6-dioxibenzóico, ácido protocatéquico, ácido  $\alpha$ -resorcílico, ácido  $\beta$ -resorcílico, ácido hidroquinon-2,5-dicarboxílico, ácido 4-hidroxilisoftálico, ácido 4,6-dihidroxilisoftálico, ácido oxitereftálico, ácido
- 30 5,6,7,8-tetrahidro-naftol-(2)-carboxílico-(3), ácido 1-hidroxinaftóico-(2), ácido 2,8-dihidroxinaftóico-(3), ácido  $\beta$ -oxipro-

piónico, ácido m-oxibenzóico, ácido pirazolon-carboxílico, ácido úrico, ácido barbitúrico, resoles y otros productos de condensación de formaldehído y fenol.

b) Acidos policarboxílicos:

5 ácido sulfondiácético, ácido nitrilo-triacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido diglicólico, ácido tiodiglicólico, ácido metilén-bis-tioglicólico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido gálico, ácido ftálico, ácido tetracloroftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalintetracarboxílico-(1,4,5,8), ácido o-tolilimidodiácético, ácido  $\beta$ -naftilimido-diácético, ácido piridindicarboxílico, ácido ditiodipropiónico.

c) Acidos aminocarboxílicos:

15 ácido oxalúrico, ácido anilinoacético, ácido 2-hidroxi-carbazol-carboxílico-(3), glicina, sarcosina, metionina,  $\alpha$ -alanina,  $\beta$ -alanina, ácido 6-aminocapróico, ácido 6-benzoil-amino-2-clorocapróico, ácido 4-aminobutírico, ácido asparagínico, ácido glutamínico, ácido histidínico, ácido antranílico, ácido 2-etilaminobenzóico, ácido N-(2-carboxifenil)-aminoacético, ácido 2-(3'-aminobencenosulfonil-amino)-benzóico, ácido 3-amino-benzóico, ácido 4-aminobenzóico, ácido N-fenilaminoacético, ácido 3,4-diaminobenzóico, ácido 5-aminobenceno-dicarboxílico, ácido 5-(4'-aminobenzoilamino)-2-amino-benzóico.

25 d) Acidos hidroxí- y carboxí-sulfónicos:

ácido 2-hidroxietanosulfónico, ácido fenolsulfónico-(2), ácido fenolsulfónico-(3), ácido fenolsulfónico-(4), ácido fenoldisulfónico-(2,4), ácido sulfoacético, ácido m-sulfobenzóico, ácido p-sulfobenzóico, ácido benzóico-(1)-ácido disulfónico-(3,5), ácido 2-clorobenzóico-(1)-ácido sulfónico-(4), ácido 2-hidroxibenzóico-

co-(1)-ácido sulfónico-(5), ácido nafteno-(1)-sulfónico, ácido nafteno-(1)-disulfónico, ácido 8-cloronafteno-(1)-disulfónico, ácido nafteno-(1)-trisulfónico, ácido nafteno-(2)-sulfónico-(1), ácido nafteno-(2)-trisulfónico, ácido 1,7-dihidroxi-naftalinsulfónico-(3), ácido 1,8-dihidroxi-naftalindisulfónico-(2,4), ácido cromotrópico, ácido 2-hidroxinaftóico-(3)-sulfónico-(6), ácido 2-hidroxicarbazolsulfónico-(7).

e) Ácidos aminosulfónicos:

Ácido amidosulfónico, ácido hidroxilamino-monosulfónico, ácido hidrazindisulfónico, ácido sulfanílico, ácido N-fenilamino-metansulfónico, ácido 4,6-dicloroanilin-sulfónico-(2), ácido fenilendiamin-(1,3)-disulfónico-(4,6), ácido N-acetilnaftilamina-(1)-sulfónico-(3), ácido naftilamina-(1)-sulfónico, ácido naftilamina-(2)-sulfónico; ácido naftilamindisulfónico, ácido naftilamin-trisulfónico, ácido 4,4'-di-(p-aminobenzoilamino)-difenilúrea-disulfónico-(3,3'), ácido fenilhidrazin-disulfónico-(2,5), ácido 2,3-dimetil-4-aminoazobenceno-disulfónico-(4',5), ácido 4'-aminoestilbendisulfónico-(2,2')-4-azo-4-anisol, ácido carbazol-disulfónico-(2,7), taurina, metiltaurina, butiltaurina, ácido 3-aminobenzóico-(1)-sulfónico-(5), ácido 3-amino-tolueno-N-metan-sulfónico, ácido 6-nitro-1,3-dimetilbenceno-4-sulfamínico, ácido 4,6-diaminobenzenodisulfónico-(1,3), ácido 2,4-diaminotoluenosulfónico-(5), ácido 4,4'-diaminodifenil-disulfónico-(2,2'), ácido 2-aminofenolsulfónico-(4), ácido 4,4'-diaminodifeniléter-sulfónico-(2), ácido 2-aminoanisol-N-metanosulfónico, ácido 2-aminodifenilamin-sulfónico.

Como agentes formadores de sal entran en consideración para el grupo 1 los ácidos inorgánicos y orgánicos así como los compuestos con átomos de halógeno reactivos y los correspondientes ésteres de ácidos fuertes. Algunos ejemplos de tales compues-

tos son:

ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sub-fosfórico, ácido amidosulfónico, ácido hidroxilamin-monosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido glicólico, ácido láctico, ácido cloroacético, bromoacetato de etilo, ácido sorbita-bórico, cloruro metílico, bromuro butílico, sulfato dimetílico, sulfato dietílico, cloruro bencílico, p-toluenosulfonato de metilo, bromuro metílico, clorohidrina etilénica, bromohidrina etilénica, glicerina- $\alpha$ -bromohidrina, cloroacetato, cloroacetamida, bromoacetamida, dibromoetano, clorobromobutano, dibromobutano, óxido etilénico, óxido propilénico, 2,3-epoxipropanol.

Los compuestos del grupo 2 se pueden cuaternizar o bien ternar con aminas terciarias, pero también con sulfuros o fosfinas. Se forman entonces sales cuaternarias del amonio o bien del fosfonio o bien sales sulfónicas ternarias.

Ejemplos son, entre otros, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, piridina, trietanolamina, así como los compuestos mencionados bajo el grupo 1 a y 1 b, además, sulfuro dimetílico, sulfuro dietílico, tiodiglicol, ácido tiodiglicólico, trialquilfosfinas, alquilarilfosfinas y triarilfosfinas.

Para los compuestos del grupo 3 son adecuadas las bases inorgánicas y orgánicas como formadoras de sal, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato potásico, hidrógenocarbonato sódico, amoníaco, aminas primarias, secundarias y terciarias. Finalmente, sea mencionado que también entran en consideración los compuestos de fósforo orgánicos como compuestos que son capacitados para la formación de sal y aquí, tanto las fosfinas básicas incorporables, tales como, por ejemplo, dietil- $\beta$ -hidroxietilfosfina, metil-bis- $\beta$ -hidroxietilfosfina, tris- $\beta$ -hidroximetilfosfina, como también los derivados,

por ejemplo, de ácidos fosfínicos, ácidos fosfonosos, ácidos fosfónicos, así como ésteres del ácido fosforoso y del ácido fosfórico, así como sus tioanálogos, por ejemplo, ácido bis-( $\alpha$ -hidroxisopropil)-fosfínico, ácido hidroxialcanfosfónico o  
5 fosfato de bis-glicol.

Los poliuretanos catiónicos adecuados según la presente invención se obtienen, por ejemplo, según la publicación alemana DAS 1 270 276, si en la sintetización del poliuretano se emplea como mínimo un componente con uno o varios átomos de  
10 nitrógeno terciarios básicos, y los átomos de nitrógeno terciarios básicos del poliuretano se hacen reaccionar con agentes de alquilación o ácido inorgánicos o bien orgánicos. Aquí, fundamentalmente, no tiene importancia en qué lugar de la macromolécula del poliuretano se encuentran los átomos de nitrógeno básicos.  
15

A la inversa, también se pueden hacer reaccionar poliuretanos con átomos de halógeno reactivos, capacitados para la cuaternización, con aminas terciarias. Además se pueden preparar poliuretanos catiónicos también bajo cuaternización sintetizadora de cadenas, preparando, por ejemplo, de dioles, en  
20 caso dado de alto peso molecular, e isocianatos con átomos de halógeno reactivos o diisocianatos y halógeno-alcoholes, los dihalógeno-uretanos y reaccionando éstos con aminas dterciarias. A la inversa, de los compuestos con dos grupos isocianato y  
25 aminoalcoholes terciarios se pueden preparar diaminoureтанos dterciarios y reaccionar éstos con compuestos de dihalógeno reactivos. Naturalmente, se puede preparar la masa de poliuretano catiónica también de un componente de partida en forma de sal catiónica, tal como un poliéter básico cuaternizado o de un  
30 isocianato que contenga nitrógeno cuaternario. Estos métodos de

obtención se conocen, por ejemplo, por las publicaciones alemanas 1 184 946, 1 178 586 y 1 179 363, la patente US 3 686 108 y las patentes belgas 653 223, 658 026, 636 799. Allí se mencionan los productos de partida adecuados para la sintetización de los poliuretanos en forma de sal.

La preparación de las dispersiones aniónicas de poliuretano (úrea) se puede efectuar asimismo según procedimientos conocidos. Poliuretanos aniónicos adecuados se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1 237 306, DOS 1 570 556, DOS 1 720 639 y DOS 1 495 847. Preferentemente se emplean aquí compuestos de partida, que como grupos iónicos lleven grupos carboxilo o sulfonato.

Para la preparación de las dispersiones aniónicas se puede partir también de poliuretanos con grupos hidroxilo y/o amino libres y hacer reaccionar éstos con aldehidos alifáticos o aromáticos y simultáneamente o a continuación con un sulfito metálico, hidrosulfito metálico, aminocarboxilato metálico o aminosulfato metálico. Otra posibilidad consiste finalmente en hacer reaccionar los poliuretanos que tienen grupos hidroxilo y/o amino libres con compuestos cíclicos con 3-7 miembros de anillos, que llevan grupos en forma de sal o capacitados para la formación de sal después de la abertura del anillo, (véase la publicación alemana DAS 1 237 306). Entre éstos se encuentran especialmente las sultonas, tales como 1,3-propansultona, 1,4-butansultona ó 1,8-naftosultona, y las lactonas, tales como  $\beta$ -propiolactona o  $\gamma$ -butirolactona, así como los anhídridos del ácido dicarboxílico, por ejemplo, el anhídrido del ácido succínico.

Poliuretanos catiónicos o aniónicos adecuados para el procedimiento de la presente invención se pueden sintetizar

también según la publicación alemana DOS 1 770 068 a través de una policondensación de formaldehído. Aquí se hacen reaccionar poliisocianatos de alto peso molecular con un exceso de compuestos con grupos metilol en posición final (por ejemplo, resinas de amina-formaldehído o resinas de fenol-formaldehído), el producto de reacción que lleva los grupos metilol se dispersa en agua y finalmente se reticula mediante tratamiento térmico bajo formación de puentes metileno.

También es posible, pero menos preferente, emplear en el procedimiento de la presente invención los productos, tal y como se describen en las publicaciones alemanas DOS 1 953 345, 1 953 348 y 1 953 349. Se trata aquí de dispersiones acuosas de polímeros de emulsión iónicos, que se han obtenido por polimerización en emulsión radical de monómeros olefínicamente insaturados en presencia de oligo- o bien poliuretanos catiónicos o aniónicos.

Según la presente invención, se pueden emplear también dispersiones acuosas sedimentantes, pero redispersables de poliuretanos catiónicos o bien aniónicos, que estén químicamente reticulados.

La preparación de tales partículas de poliuretano reticuladas no es objeto de la presente invención. Se puede realizar, sin embargo, según distintos métodos conocidos en principio por el especialista. En general, se pueden preparar las partículas de poliuretano reticuladas, tanto como suspensión en disolventes orgánicos adecuados, o también en agua, o también sin la ayuda de un medio líquido. Además, dentro del margen de cada uno de estos procedimientos se pueden obtener mediante selección de componentes de reacción adecuados directamente partículas reticuladas o, primeramente, partículas termoplásticas de constitu-

ción principalmente lineal y reticular éstas a continuación.

Para la preparación de una suspensión en un medio orgánico se selecciona, por lo general, un disolvente, en el cual se disuelvan bien uno o también varios de los reactantes, pero no el producto de reacción de alto peso molecular. En el transcurso de la reacción en un medio de éstos pasa la solución inicialmente formada a una suspensión, apoyándose este proceso convenientemente por agitación. Lo esencial es que el proceso de reticulación se inicie después de desarrollarse la fase dispersa, ya que en caso contrario se presenta esponjamiento. Pero también se pueden emplear aquellos disolventes, que, bajo calor, disuelvan el poliuretano aún sin reticular, pero ya de alto peso molecular, pero no a temperatura ambiente. La suspensión se puede obtener entonces de la solución por enfriamiento bajo agitación. El mismo efecto se puede lograr también mediante adición de un no disolvente, debiendo, sin embargo, el no disolvente ser miscible con el disolvente. El desarrollo de una fase dispersa con el tamaño de partícula deseado, se puede influenciar mediante la adición de agentes de dispersión adecuados.

Para la obtención de poliuretanos de partícula fina en medios acuosos se conocen además otros procedimientos. Así se puede, por ejemplo, dispersar en agua la solución de un poliuretano en un disolvente no miscible con agua, empleando simultáneamente un emulsionante y retirar el disolvente orgánico destilativamente. Un método especialmente preferente consiste en mezclar poliuretanos iónicos y/o hidrofílicamente modificados con o sin disolvente con agua, donde, en dependencia de la constitución y de las condiciones de reacción se forman suspensiones de poliuretano. Una variante especialmente preferente de este procedimiento consiste en emplear prepolímeros de poliuretano

con grupos isocianato o metilol en posición final, empleándose soluciones de muy alto porcentaje o trabajándose también totalmente libre de disolventes. Las emulsiones bastas primariamente formadas se transforman por reacción de los grupos isocianato  
5 con agua o las di- o poliaminas disueltas en la fase acuosa, bajo prolongación de cadena y reticulación, en suspensiones de alto peso molecular de poliuretano-úrea. La prolongación de cadena de los prepolímeros que contienen grupos metilol se puede lograr, por ejemplo, por calentamiento o reducción del pH.

10 Pero también por introducción con tobera de poliuretanos de alto peso molecular o sus precursores reactivos en agua o no disolventes orgánicos se pueden preparar suspensiones adecuadas.

En principio, todos los métodos propuestos para la  
15 obtención de dispersiones de poliuretano o latex son también adecuados para la preparación de las suspensiones de poliuretano, siempre que se cuide de que estas suspensiones no coalezcan por sedimentación o solicitudes de cizallamiento. Esto significa que una suspensión primaria aún no suficientemente de alto peso  
20 molecular se debiera mantener en movimiento hasta que las partículas dispersadas estén libres de pegajosidad. Para la reticulación de las partículas dispersadas se puede partir bien de productos de partida superiores a bifuncionales, esto es, emplear, por ejemplo, poliésteres o poliéteres ramificados, triisocianatos o tricols en la sintetización del poliuretano, o hacer reac-  
25 cionar primeramente un prepolímero de NCO lineal, esto es, obtenido de componentes bifuncionales, con aminas de mayor funcionalidad a una poliuretano-úrea reticulada. Pero también se pueden sintetizar partículas reticuladas de componentes totalmente bi-  
30 funcionales trabajando bajo condiciones, que producen ramificaciones, por ejemplo, por adición de catalizadores que favorecen

la trimerización de isocianato o la formación de estructuras alofanato o bien biuret. En presencia de agua y/o diaminas conduce frecuentemente también ya a una reticulación el empleo de cantidades de isocianato superiores a equivalentes con respecto a los compuestos hidroxilo o bien amino existentes. También se pueden reticular ulteriormente poliuretanos de alto peso molecular lineales en forma de una suspensión en un medio acuoso, por ejemplo, por tratamiento con poliisocianatos o formaldehído o compuestos disociadores de formaldehído. Los productos, que contienen grupos básicos, se pueden reticular, por ejemplo, con agentes de cuaternización polifuncionales o ácidos, los productos, que contienen grupos ácidos, con óxidos de metal o poliaminas. Para la reticulación de poliuretanos, que contienen enlaces dobles insaturados, son adecuados, por ejemplo, los formadores de radicales en sí conocidos, por ejemplo, azufre, polimercaptanos y otros agentes como mínimo bifuncionales adecuados para la reacción con enlaces dobles.

Una descripción detallada de la obtención de suspensiones de poliuretano iónicas reticuladas se encuentra, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 495 745 (patente US 3 479 310), 1 282 962 (patente canadiense nº 837 174) y 1 694 129 (patente británica nº 1 158 088), así como en las publicaciones alemanas DOS 1 595 687 (patente US 3 714 095), 1 694 148 (patente US 3 622 527), 1 729 201 (patente británica 1 175 339) y 1 770 068 (patente US 3 756 992).

Para el procedimiento de la presente invención se pueden emplear, como ya se ha indicado, además de dispersiones de poliuretano catiónicas y aniónicas, también dispersiones de poliuretano acuosas autoemulsionantes no iónicas.

La preparación de las dispersiones de poliuretano li-

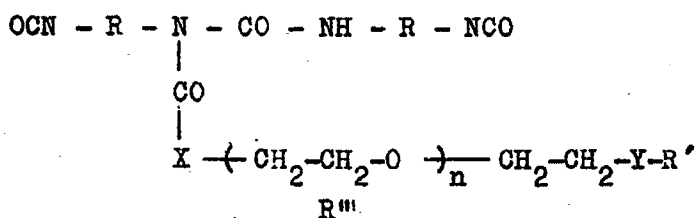
bres de emulsionante, no iónicas, adecuadas para el procedimiento de la presente invención, se efectúa, por ejemplo, según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2 141 807:

5 1 mol del poliéterpoliol trifuncional se hace reaccionar con 3 moles de diisocianato. El producto de adición, que contiene isocianato, que se forma se hace reaccionar con una mezcla de a) un alcohol de bajo peso molecular monofuncional y b) un producto de reacción de un alcohol monofuncional o de un ácido monocarboxílico y óxido etilénico (peso molecular unos 10 600), de manera que se forme un prepolímero, que, por aproximadamente 3000 unidades de peso molecular, contenga 1 mol de un producto de adición de óxido polietilénico monofuncional. Este prepolímero se emulsiona con ayuda de dispositivos dispersantes mecánicos en agua a un latex, que se somete a la polimerización 15 definitiva por reacción con agua u otro agente prolongador conocido en la química de los poliuretanos. El latex se prepara empleando tan poca agua, de manera que se presente un contenido en sólidos superior a un 45 % en peso, preferentemente superior a un 50 % en peso.

20 Según una propia proposición anterior, se pueden preparar dispersiones de poliuretano no iónicas, autodispersables, que se pueden utilizar en el procedimiento de la presente invención, incorporando en poliuretanos lineales unidades de óxido polietilénico enlazadas en posición lateral a través de grupos 25 alofanato o grupos biuret.

La preparación de estos poliuretanos autodispersables en agua se efectúa según métodos conocidos en la química de los poliuretanos por reacción de compuestos orgánicos, que llevan grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato, en posición 30 final, difuncionales en el sentido de la reacción de

5 poliadición de isocianato, con un peso molecular entre 500 y 6000, preferentemente 600-3.000, con diisocianatos orgánicos y, en caso dado, agentes prolongadores de cadena difuncionales en sí conocidos en la química de los poliuretanos, con un peso molecular inferior a 500. Aquí es esencial el empleo (simultáneo) de diisocianatos orgánicos de fórmula general



10 donde R significa un resto orgánico, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato orgánico del peso molecular 112-1000, R' significa un resto hidrocarburo monovalente con 1-12 átomos de carbono, X e Y significan restos iguales o diferentes y representan oxígeno o un resto de fórmula -N(R'')-, donde R'' significa un resto hidrocarburo monovalente con 1-12 átomos de carbono, R''' significa hidrógeno y, en caso 15 dado, parcialmente -CH<sub>3</sub> y n representa un número entero de 9-89.

20 Estos diisocianatos especiales se emplean preferentemente en mezcla con diisocianatos no modificados de fórmula general R(NCO)<sub>2</sub>, donde las mezclas de diisocianato empleadas han de contener 5-100, preferentemente 10-50 moles-% de diisocianatos modificados.

Compuestos difuncionales con grupos reactivos con respecto al isocianato, en posición final, adecuados, y con un peso molecular de 500-6000, preferentemente 600-3000, son especialmente:

- 25 1. los dihidroxipoliésteres en sí conocidos en la química de los poliuretanos de ácidos dicarboxílicos, tales como ácido suc-

cínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, etc., y dioles, tales como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-1,2, propilenglicol-1,3, 5 dietilenglicol, butandiol-1,4, hexandiol-1,6, octandiol-1,8, neopentilglicol, 2-metilpropanediol-1,3, o los distintos bis-hidroximetilciclohexanos isómeros;

2. las polilactonas en sí conocidas en la química de los poliuretanos, tales como los polímeros de la  $\epsilon$ -caprolactama 10 iniciados con los alcoholes divalentes arriba mencionados;

3. los policarbonatos en sí conocidos en la química de los poliuretanos, tal y como se obtienen, por ejemplo, por reacción de los dioles arriba mencionados con diarilcarbonatos o fosgeno;

4. los poliéteres en sí conocidos en la química de los poliuretanos, tal y como se obtienen, por ejemplo, empleando moléculas 15 iniciadoras divalentes, tales como agua, los polímeros o bien copolímeros obtenidos de los dioles arriba mencionados o bien de las aminas que llevan enlaces 2 N-H, del óxido estirenic, óxido propilénico, tetrahidrofurano, óxido butilénico o epiclora 20 hidrina;

5. los politioéteres, politioéteres mixtos y politioéter-ésteres en sí conocidos en la química de los poliuretanos;

6. los poliacetales en sí conocidos en la química de los poliuretanos, por ejemplo, de los dioles y formaldehído arriba 25 mencionados; así como

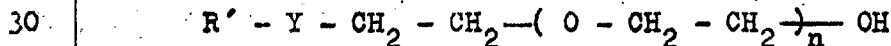
7. poliéter-ésteres difuncionales, que llevan en posición final grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato.

Con preferencia se emplean dihidroxipoliésteres, dihidroxipolilactonas y dihidroxipolicarbonatos.

5 Como agentes prolongadores de cadena con un peso molecular inferior a 500 entran, por ejemplo, en consideración los dioles de bajo peso molecular descritos para la preparación de los dihidroxipoliésteres, pero también diaminas, tales como  
10 diaminoetano, 1,6-diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-propilendiamina o también hidrazina, hidrazidas de aminoácido, hidrazidas de ácidos semicarbazidocarboxílicos, bis-hidrazida y bis-semicarbazidas.

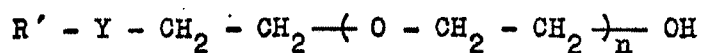
15 Diisocianatos de fórmula general  $R(NCO)_2$  adecuados son los diisocianatos conocidos en la química de los poliuretanos, preferentemente aquéllos donde R significa un resto hidrocarburo alifático divalente con 2-18 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático divalente con 4-15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático divalente con 6-15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7-15 átomos de carbono. Representantes típicos de tales diisocianatos son, por ejemplo, etilendiisocianato, tetrametilendiisocianato,  
20 hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano o también los diisocianatos aromáticos, tales como 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, las mezclas compuestas de estos isómeros, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-diisocianatonaftalina, etc.

25 La preparación del alofanato-diisocianato modificado se puede efectuar, por ejemplo, por calentamiento de un mol de un alcohol monofuncional de fórmula general

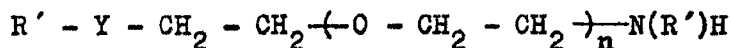


con dos moles de uno de los diisocianatos de fórmula general  $R(NCO)_2$  arriba mencionados, formándose en una primera etapa el uretano, que entonces se hace reaccionar a temperatura más elevada con un segundo mol de diisocianato al alofanato-diisocianato. Aquí se puede evitar la trimerización del diisocianato, en caso dado, en analogía a las enseñanzas dadas en la publicación alemana DAS 2 009 179 mediante adición de cantidades catalíticas de agentes de alquilación, tal como, por ejemplo, éster del ácido p-toluenosulfónico. La alofanatización se puede acelerar, en caso dado, también según las enseñanzas de la publicación alemana DOS 20 40 645 mediante adición de determinados compuestos metálicos, tal como, por ejemplo, acetilacetato de zinc.

Para la obtención de los biuret-diisocianatos utilizables asimismo en lugar de los alofanato-diisocianatos, se transforma el alcohol monovalente de fórmula



primeramente en una amina secundaria de fórmula general



Esta transformación de los alcoholes en las correspondientes aminas secundarias se puede realizar, por ejemplo, mediante la reacción en sí conocida con etileniminas N-sustituídas o también mediante una reacción de condensación de los alcoholes con aminas primarias en proporción molar de 1 : 1 hasta 1 : 10. En el caso de emplear derivados de etilenimina se eleva el número n a n+1. La transformación de las aminas secundarias, que llevan unidades de óxido polietilénico así obtenidas, en los biuret-diisocianatos a emplear simultáneamente en la preparación de las dispersiones autodispersables se efectúa por reacción de 1 mol

de la amina secundaria con como mínimo dos moles de diisocianato de fórmula general  $R(NCO)_2$ . Aquí se forma en una primera etapa de la amina secundaria y de un mol de diisocianato el úrea-isocianato, que entonces se hace reaccionar con un segundo mol de diisocianato a un biuretdiisocianato. También en esta reacción es posible evitar la trimerización del diisocianato mediante cantidades catalíticas de agente de alquilación, tal como, por ejemplo, éster del ácido p-toluenosulfónico.

Los biuretdiisocianatos se emplean, al igual que los alofanato-diisocianatos, en la preparación de los poliuretanos autodispersables, en mezcla con diisocianatos sin modificar de fórmula  $R(NCO)_2$ , presentando las mezclas de diisocianato empleadas 5-100, preferentemente 10-50 moles-% de diisocianatos modificados. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de los alofanato- y biuretdiisocianatos.

Los alcoholes monovalentes, que llevan unidades óxido polietilénico, necesarios para la preparación de los diisocianatos modificados se obtienen en forma en sí conocida por etoxilación de alcoholes monovalentes o fenoles monovalentes de fórmula  $R'-O-H$  o bien por etoxilación de aminas secundarias de fórmula general  $R'-N - H$ . Aquí significan  $R'$  y  $R''$  restos hidrocar-

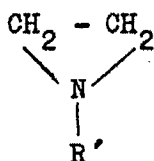
$R''$

buro iguales o diferentes, especialmente restos  $C_1-C_{10}$ -alquilo, restos  $C_4-C_8$ -cicloalquilo, restos  $C_6-C_{12}$ -arilo, o restos  $C_7-C_{10}$ -aralquilo. Ejemplos de alcoholes o bien fenoles adecuados son metanol, etanol, n-propanol, n-hexanol, n-decanol, isopropanol, terc.butanol, fenol, p-cresol o alcohol bencílico. Ejemplos de aminas secundarias adecuadas son, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, N-metilhexilamina, N-etildecilamina, N-metilnilina, N-etilbencilamina o N-metilciclohexilamina.

La cantidad del óxido etilénico a injertar puede osci-

lar entre amplios límites. Por lo general, se componen las cadenas de óxido polietilénico de 10-90, preferentemente 20-70 unidades de óxido etilénico.

5 Para la transformación de los óxido polietilénico-alcoholes en las correspondientes aminas secundarias se emplean en forma en sí conocida etileniminas N-sustituídas de fórmula general



10 o aminas primarias de fórmula general  $\text{R}'\text{-NH}_2$ , donde  $\text{R}'$  tiene el significado ya indicado.

15 La preparación de los poliuretanos dispersables en agua se realiza según los métodos en sí conocidos en la química de los poliuretanos por reacción de los compuestos dihidroxílicos de alto peso molecular con los diisocianatos o bien mezclas de diisocianato, en caso dado empleando los mencionados agentes prolongadores de cadena, pudiéndose proceder tanto según el procedimiento de una sola etapa, como también según el procedimiento de dos etapas (procedimiento de prepolímero).

20 En la preparación de los poliuretanos autodispersables se emplean los reactantes en una proporción entre grupos isocianato y grupos reactivos con respecto a los isocianatos de 0,8 : 1 hasta 2,5 : 1, preferentemente en proporciones cuantitativas correspondientes a un 1 : 1 hasta 1,1 : 1. En estas proporciones cuantitativas no está incluida el agua ya presente, que  
25 proviene de la preparación de los poliuretanos dispersables. Al emplearse un exceso en NCO, se forman, naturalmente, productos de reacción que llevan grupos NCO, que en la dispersión en agua siguen reaccionando con el agua a poliuretan-poliúreas li-

bres de grupos NCO. La cantidad de los diisocianatos modificados empleados o bien el contenido de estos diisocianatos en unidades de óxido polietilénico se selecciona aquí, de manera que en el poliuretano terminado estén presentes 3 a 30, preferentemente 5 a 20 % en peso de segmentos de óxido polietilénico en posiciones laterales.

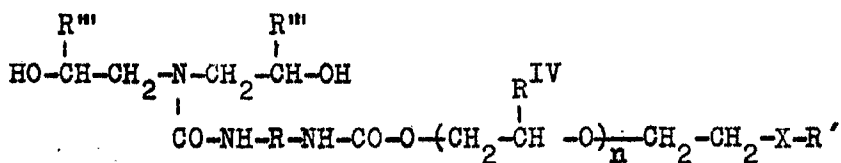
Tanto en la realización del procedimiento de una sola etapa como también del procedimiento de dos etapas, se puede trabajar en presencia o también bajo ausencia de disolventes. Disolventes adecuados son disolventes miscibles con agua, indiferentes con respecto a los grupos isocianato, con un punto de ebullición inferior a 100°C, tales como, por ejemplo, acetona o metiletilcetona.

La transformación de los elastómeros de poliuretano disueltos en una dispersión acuosa se efectúa convenientemente mediante adición de agua a la solución agitada. Aquí pasa en muchos casos la fase de una emulsión agua-en-aceite, después de lo cual, bajo vencimiento simultáneo de un máximo de viscosidad, da una transformación a una emulsión aceite-en-agua. Después de retirar destilativamente el disolvente queda una dispersión puramente acuosa y estable.

Fundamentalmente se pueden transformar los elastómeros de poliuretano arriba descritos también de otra manera en dispersiones. Sería de mencionar, por ejemplo, la dispersión sin el empleo de disolventes, por ejemplo, mediante mezcla de la fusión de los elastómeros con agua en aparatos que son capaces de generar elevadas fuerzas de cizallamiento, así como el empleo de unas cantidades muy reducidas de disolventes para plastificar en la elaboración en los mismos aparatos, asimismo la ayuda de agentes de dispersión no mecánicos, tales como ondas de sonido de frecuencia extremadamente alta.

También es posible obtener dispersiones de poliuretano no iónicas, autodispersables, si cadenas laterales de óxido polietilénico se introducen a través del componente diol.

Además de los dioles de alto peso molecular arriba mencionados, diisocianatos de fórmula  $R(NCO)_2$  y, en caso dado, agentes prolongadores de cadena, se emplean también simultáneamente dioles de fórmula general



donde R significa un resto divalente, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato del peso molecular 112-1000, X significa oxígeno o  $-NR''-$ , R' y R'' son iguales o distintos y significan restos hidrocarburo monovalentes con 1-12 átomos de carbono, R''' significa hidrógeno o un resto hidrocarburo monovalente con 1-8 átomos de carbono, R<sup>IV</sup> significa hidrógeno y, en caso dado, metilo parcial y n representa un número entero de 4-89.

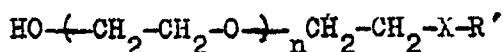
Estos compuestos se denominan a continuación prolongadores de cadena hidrófilos.

La preparación de los prolongadores de cadena hidrófilos se puede efectuar, por ejemplo, de la manera siguiente:

Primeramente se preparan en forma en sí conocida los alcoholes arriba descritos o fenoles monovalentes de fórmula general  $R'-O-H$  ( $X=O$ ) o bien por etoxilación de aminas secundarias de fórmula general  $R'-N-H$  los correspondientes alcoholes monova-

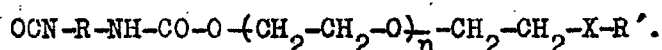


lentes que llevan unidades óxido polietilénico de fórmula



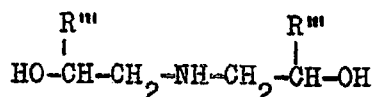
La cantidad del óxido etilénico a injertar puede oscilar entre amplios límites. Por lo general, se componen las cadenas de óxido polietilénico también aquí de 5-90, preferentemente 20-70 unidades de óxido etilénico.

En la segunda etapa de reacción se efectúa a continuación la reacción de los alcoholes monovalentes obtenidos, que llevan unidades de óxido polietilénico, con un alto exceso de uno de los isocianatos arriba mencionados como ejemplo de fórmula general  $\text{R}(\text{NCO})_2$  bajo eliminación a continuación del exceso de diisocianato al correspondiente monoisocianato que lleva unidades de óxido polietilénico, de fórmula general



En esta segunda etapa de reacción se emplea el diisocianato preferentemente en un exceso de 2 a 10 veces molar, preferentemente tres a cuatro veces molar, preferentemente 3 a 4 veces molar, para excluir la formación de los correspondientes bis-uretanos libres de grupos NCO. Esta segunda etapa de reacción se efectúa preferentemente mediante adición del alcohol monovalente que lleva las unidades de óxido polietilénico al diisocianato presentado. La reacción se efectúa a 70 hasta 130°C. La ulterior eliminación del exceso de diisocianato se efectúa preferentemente por destilación en vacío de capa delgada a 100 - 180°C.

En una tercera etapa de reacción se obtiene entonces por reacción de los monoisocianatos que llevan unidades óxido polietilénico descritos con dialcanolaminas de fórmula general



donde R<sup>m</sup> tiene el significado ya indicado, el prolongador de cadenas hidrófilo. En esta tercera etapa de reacción se emplean los reactantes preferentemente en proporciones cuantitativas estequiométricas. Esta tercera etapa de reacción se efectúa preferentemente a temperaturas que se encuentran entre 0 y 50, especialmente entre 15 y 30°C, Dialcanolaminas adecuadas de la fórmula general mencionada son, por ejemplo, dietanolamina, dipropanolamina (R<sup>m</sup> = CH<sub>3</sub>) o bis-(2-hidroxi-2-feniletíl)-amina.

La preparación de los poliuretanos autodispersables se puede efectuar también en este caso tanto según el procedimiento de una sola etapa, como también según el procedimiento de dos etapas (procedimiento de prepolímero).

En la preparación de los poliuretanos autodispersables se emplean los reactantes en una proporción de equivalencia entre grupos isocianato y grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato de 0,8:1 a 2,5:1, preferentemente 0,95:1 a 1,5:1.

Los prolongadores de cadena hidrófilos se emplean en tales cantidades, de manera que en el poliuretano terminado se encuentren 3-30, preferentemente 5-20 % en peso de segmentos de óxido polietilénico en posición lateral.

La dispersión de los poliuretanos se efectúa en forma análoga a como arriba descrito.

La viscosidad final de las dispersiones de poliuretano (úrea) o bien polihidrazodicarbonamida en los compuestos polihidroxílicos obtenidos según la presente invención depende, independientemente del contenido en sólidos, ante todo, de los efectos alternos entre los elementos constitutivos del poliuretano y el agente de dispersión, teniendo también aquí un papel muy importante una eventual solvatación parcial del poliureta-

no dispersado por el agente de dispersión o bien la compatibilidad (miscibilidad) entre sí del agente de dispersión y los componentes de sintetización del poliuretano, también como forma molecular del poliuretano. Naturalmente, también el contenido residual en agua es de importancia decisiva.

La ventaja del procedimiento de la presente invención consiste justamente en que con ayuda del principio de poliadición de poliisocianato de fácil realización, especialmente debido a estos efectos alternos complejos y debido a la cantidad extraordinariamente de reactantes posibles, se puede lograr en forma óptima mejoras y variaciones de las propiedades dirigidas tanto de las dispersiones del polioliol, como también de los materiales sintéticos de poliuretano modificados preparados de ellas mediante medidas simples. Es ésta una ventaja que no está dada por los latex de polímero por lo demás más inestables.

Naturalmente, también es posible reticular los productos de poliadición de poliisocianato dispersados en los compuestos polihidroxílicos ulteriormente en forma en sí conocida con formaldehído o sustancias cededoras de formaldehído en presencia de cantidades catalíticas de ácidos o bases.

El agua que proviene de la dispersión acuosa se puede dejar tanta en el agente de dispersión que lleva grupos hidroxilo como más adelante se precise, por ejemplo, para la preparación de materiales espumados de poliuretano. Por lo general, es aquí suficiente un contenido en agua inferior a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,5 - 5 % en peso. Si, por el contrario, de las dispersiones obtenibles según la presente invención se quieren preparar poliuretanos homogéneos, o si en la reacción de las dispersiones de polioliol con poliisocianatos se emplean agentes de propulsión distintos al agua, entonces los

5 productos del procedimiento se pueden liberar prácticamente de toda el agua bajo presión reducida. La eliminación del agua se puede facilitar, en caso dado, también conduciendo una corriente de un gas soporte inerte, tal como dióxido de carbono o nitrógeno, a través de la mezcla.

10 En caso de que la viscosidad del polirol presentado al agregar agua aumente demasiado, naturalmente también es posible agregar la dispersión acuosa de poliuretano lentamente, pero en forma continua o en pequeñas porciones a un polirol presentado en un aparato provisto de agitador, donde simultáneamente (preferentemente bajo presión más reducida) se separa el agua por destilación.

15 Por lo general se buscará un contenido en sólidos en las dispersiones de la presente invención de aproximadamente un 5-50 % en peso. Para algunos fines de aplicación es, sin embargo, también suficiente modificar el polirol con una proporción más reducida de sólidos de poliuretano (por ejemplo, con sólo un 1 % en peso) para obtener productos finales con propiedades mecánicas mejoradas.

20 Las dispersiones obtenidas según el procedimiento de la presente invención se pueden hacer reaccionar como compuestos de polihidroxilo "modificados" de bajo o de alto peso molecular en forma en sí conocida junto con poliisocianatos, en caso dado compuestos polihidroxílicos no modificados o bien  
25 poliaminas, hidrazinas o hidrazidas como agentes prolongadores de cadena y, en caso dado, agentes de propulsión, catalizadores y ulteriores aditivos a materiales sintéticos de poliuretano con propiedades mecánicas mejoradas. Sean mencionados, como  
30 ejemplo, materiales espumados, elastómeros, revestimiento y recubrimientos homogéneos y porosos, lacas y poliuretanos de

5 elaboración termoplástica. Además, los productos del procedimiento pueden servir naturalmente también como tales o bien después de reacción con un exceso de poliisocianato a prepolímeros "modificados" para la obtención de dispersiones acuosas de poliuretano según procedimientos en sí conocidos.

10 Para la mejora de propiedades, que se han de producir por los productos del procedimiento de la presente invención en los materiales sintéticos de poliuretano preparados de ellos (ante todo, una dureza, resistencia a la tracción y elasticidad variada) es especialmente también de importancia decisiva el tamaño de partícula de los productos de poliadición dispersados.

15 Así, por ejemplo, al emplear las dispersiones de poliisocianato como producto de partida para la preparación de materiales espumados de poliuretano el diámetro de las partículas sólidas deberá encontrarse muy por debajo de las dimensiones del puente de las celdas (20-50  $\mu\text{m}$ ). En los recubrimientos de poliuretano, las partículas han de ser asimismo tan pequeñas, de manera que en aplicaciones muy delgadas se obtengan recubrimientos igualados con superficie lisa. Según el procedimiento 20 de la presente invención es ahora ventajosamente posible, mediante selección adecuada de las dispersiones acuosas empleadas según la presente invención obtener productos de procedimiento, en los cuales el tamaño de partícula de los productos de poliadición dispersados se encuentran en la magnitud entre 0,01 hasta 25 5  $\mu\text{m}$ , o bien, preferentemente, 0,1 hasta 1  $\mu\text{m}$ , lo que corresponde óptimamente a las exigencias de la técnica de aplicación.

30 Una finalidad de empleo especialmente preferente de empleo especialmente preferente de las dispersiones obtenibles según la presente invención es la preparación de materiales espumados modificados. Para ello se hacen reaccionar los grupos hi-

droxilo del agente de dispersión con poliisocianatos en presencia de agentes de propulsión, pudiendo servir, por ejemplo, como agente de propulsión el agua aún existente proveniente del procedimiento de obtención de las dispersiones. En caso dado, se pueden emplear simultáneamente en forma en sí conocida ulteriores compuestos reactivos con respecto a los isocianatos, tales como catalizadores, agentes propulsores orgánicos, materiales de carga y aditivos, etc.

La preparación de tales materiales espumados modificados es asimismo objeto de la invención.

De polioles modificados por poliuretano(úreas) iónicas se pueden preparar materiales espumados conteniendo grupos iones, esto es, hidrofílicos. Tales materiales espumados hidrofílicos se pueden, por ejemplo, humectar más fácilmente y (en dependencia del carácter hidrofílico) recoger mayores cantidades de agua que los productos convencionales. Se pueden emplear, por ejemplo, también como intercambiadores de iones.

Según una variante especial del procedimiento de la presente invención para la obtención de materiales espumados, se le puede agregar a la mezcla de reacción, antes de la espumación, además adicionalmente latex acuoso de polímero (por ejemplo, en analogía a los procedimientos de la publicación alemana DOS 2 014 385 y de la patente US 2 993 013), lo que se puede aprovechar para una ulterior modificación de las propiedades del material espumado.

Los materiales espumados, que contienen grupos iónicos, obtenidos según la presente invención, poseen una conductibilidad considerablemente superior a los productos convencionales no iónicos. Se pueden elaborar especialmente bien según métodos en sí conocidos en la técnica de soldadura de alta frecuencia.

Asimismo está claramente aumentada la entintabilidad de tales productos.

Para la reacción con las dispersiones obtenidas según la presente invención entran en consideración poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y 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 como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,3-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-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 carbodiimida, tal y como se describe 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 describe en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publica-

da 7.101.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, 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, (Patentes US 3.124.605 y 3.201.372, así como en la patente británica 889.050, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474 y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385, los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polímero según la patente US 3.455.883.

Asimismo es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

Con especial preferencia se emplean, por regla general, los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetilen-

poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de ani-  
lina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto"), y  
los poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos  
uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea o  
5 grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

Según la finalidad de empleo de los materiales sinté-  
ticos de poliuretano obtenidos de las dispersiones preparadas  
según el procedimiento de la presente invención y las modifica-  
ciones o bien mejoras de sus propiedades mecánicas deseadas,  
10 se selecciona, como ya se ha mencionado, por una parte la dis-  
persión de poliuretano acuosa, y, por otra parte, el agente de  
dispersión que lleva grupos hidroxilo. Si se quiere modificar,  
por ejemplo, un tipo de poliuretano frágil, relativamente duro,  
en forma más tenaz al impacto, entonces se emplea la dispersión  
15 acuosa de un poliuretano altamente elástico. De esta manera,  
no sólo se puede reducir considerablemente la fragilidad gene-  
ral del producto final, sino elastificar adicionalmente contra  
golpes las zonas marginales especialmente propensas. En muchos  
casos es suficiente ya una adición inferior a un 5 % en peso  
20 de partículas de elastómero de poliuretano dispersadas en él,  
referido al producto final de poliuretano, para conducir al  
desarrollo de una delgada piel altamente elástica, que está  
firmemente unida al poliuretano formado con el agente de dis-  
persión y el poliisocianato.

25 Naturalmente, se puede, a la inversa, también según  
el mismo principio, modificar un producto final de poliuretano  
relativamente blando, con ayuda de una dispersión de poliol  
preparada según la presente invención, que contiene dispersado  
un poliuretano relativamente duro. De esta manera se logra aumen-  
30 tar tanto la dureza como también la resistencia a la tracción

del producto final. Además se puede lograr, por ejemplo, al emplear partículas o segmentos de polihidrazodicarbonamida dispersadas en el poliol una mejora de la estabilidad a la luz de los productos del procedimiento. Si, por ejemplo, se emplea la dispersión de un poliuretano reticulado en un alcohol polivalente como componente de partida para el procedimiento de poliadición de poliisocianato, entonces se mejora también la estabilidad de los productos del procedimiento con respecto a los disolventes, lo que para los productos que se han de limpiar químicamente es de especial importancia.

Una 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 standardizadas, empleándose solamente en lugar del poliol sin modificar, hasta ahora usual en el procedimiento de poliadición de poliisocianatos, los productos obtenidos según la presente invención con ayuda de las dispersiones de poliuretano asimismo usuales en el mercado. Por lo general se puede transformar el poliol modificado según la presente invención según las recetas standard usuales en un material sintético de poliuretano tanto si se trata de la obtención de un material espumado, de un recubrimiento homogéneo o poroso, de un poliuretano a elaborar termoplásticamente o de un revestimiento de laca.

Los ejemplos a continuación explican el procedimiento de la presente invención. Siempre que no se indique otra cosa, las indicaciones numerales se entenderán como partes en peso o bien % en peso.

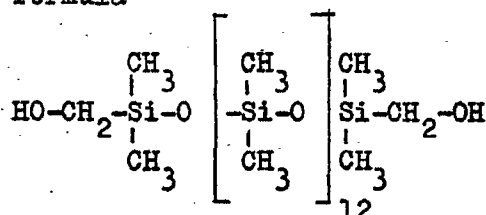
Las dispersiones de poliuretano acuosas empleadas en los ejemplos se prepararon de la manera siguiente:

Dispersión 1

5 Dispersión de elastómero de poliuretano catiónica fuertemente reticulada.

Receta:

- 63,0 partes en peso de un poliéster de ácido adípico, ácido ftálico y dietilenglicol (índice OH 60, índice de acidez 1,7)
- 10 0,9 partes en peso de un polisiloxano hidroximetil-funcional de fórmula



- 11,5 partes en peso de toluilendiisocianato (65 % de 2,4- y 35 % de 2,6-isómero)
- 15 14,3 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato
- 2,1 partes en peso de N-metildietanolamina
- 6,1 partes en peso de dietilentriamina
- 2,1 partes en peso de sulfato dimetílico.

20 El contenido en sólidos de la dispersión acuosa asciende a un 36 %.

Dispersión 2

Dispersión de elastómero de poliuretano acuosa al 28 %, catiónica, poco reticulada.

Receta:

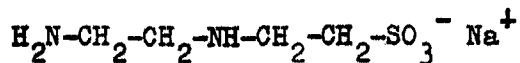
- 61,5 partes en peso de poliéster como en la dispersión 1  
29,5 partes en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato  
6,2 partes en peso de N-metildietanolamina  
5 1,6 partes en peso de diclorodurool  
1,2 partes en peso de ácido polifosfórico (al 85 %)

Dispersión 3

Dispersión de elastómero de poliuretano acuosa al 35 %, aniónica, reticulada.

10 Receta:

- 69,1 partes en peso del poliéster de la dispersión 1  
16,6 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato  
4,2 partes en peso del polisiloxano hidroxifuncional de la dispersión 1  
15 10,1 partes en peso de diaminsulfonato de fórmula



(denominada a continuación sal AAS)

Dispersión 4

Dispersión acuosa al 40 % aniónica, lineal.

20 Receta:

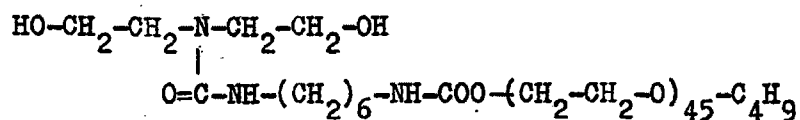
- 82 partes en peso de un poliéster de ácido adípico, hexandiol-(1,6) y butandiol-(1,4) con el índice OH 63 y un índice de acidez de 1,5  
15 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato  
25 2,3 partes en peso de sal AAS  
0,7 partes en peso de 1,2-diaminopropano

Dispersión 5

Dispersión de elastómero de poliuretano acuosa al 50 %, no iónica, ramificada.

Receta:

- 5 70,5 partes en peso del poliéster de la dispersión 1  
5,5 partes en peso del óxido de diolúreapoliétileno de fórmula



- 10,5 partes en peso de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano  
10 8,5 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato  
5,0 partes en peso de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano

Dispersión 6

Dispersión lineal catiónica de un poliuretano duro.

15 Receta:

- 5,12 partes en peso de polipropilenglicol (índice OH 112)  
23,23 partes en peso de dietilenglicol  
12,62 partes en peso de N-metildietanolamina  
57,80 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato  
20 1,23 partes en peso de sulfato dimetílico

Dispersión 7

Dispersión acuosa al 45 %, catiónica, de un poliuretano duro reticulado.

Receta:

- 8,44 partes en peso de polipropilenglicol (índice OH 56)  
25,23 partes en peso de dietilenglicol  
0,86 partes en peso de trimetilolpropano  
5. 6,09 partes en peso de N-metildietanolamina  
37,07 partes en peso de 2,4-toluidiisocianato  
21,45 partes en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato  
0,86 partes en peso de clorometil-metiléter.

10 Las dispersiones se prepararon según las siguientes prescripciones de trabajo generales:

Procedimiento A

(Dispersiones 1 y 2)

15 Un prepolímero de NCO obtenido a 80-110°C de poliéster, diisocianato y, en caso dado, organopolisiloxano, se diluye a 50°C con un 80 % en peso, referido a la cantidad de prepolímero, de acetona. En un período de 30 minutos se agrega después el agente prolongador de cadena y el agente de cuaternización.

20 Terminada la reacción de cuaternización se introduce y agita lentamente el agua, en caso dado con ácido fosfórico, y la acetona se separa por destilación.

Procedimiento B

(Dispersiones 3 y 4)

25 Los componentes que contienen los grupos hidroxilo y los diisocianatos se hacen reaccionar a un prepolímero no iónico, hidrófobo, y después de diluir se mezcla con la misma cantidad en peso de acetona y de los compuestos NH fuertemente diluidos con agua. Después de hervir durante 20 a 30 minutos bajo

reflujo se separa la acetona por destilación.

Procedimiento C

(Dispersión 5)

5 Primeramente se prepara a 90-120°C un prepolímero hidrófilo del poliéster, del óxido diolúrea-poliétilénico y de la mezcla de diisocianato, se disuelve en la misma cantidad de acetona y después se mezcla bajo fuerte agitación con una solución acuosa muy diluída de la diamina. Tan pronto como no se puedan apreciar más grupos NCO libres, se separa la acetona por destilación.

10

Procedimiento D

(Dispersiones 6 y 7)

15 En un aparato provisto de agitador y dotado de refrigerador de reflujo se introduce el diisocianato y rápidamente se vierte una solución aproximadamente al 40 % de tetrahydrofurano de los alcoholes polivalentes y de la alcohol-amina a 60-70°C bajo refrigeración. Después se hierve durante 3-5 horas bajo reflujo y el incremento de la viscosidad se compensa mediante adición en porciones de tetrahydrofurano hasta tener una solución de THF al 20 hasta 30 %.

20

25 Se cuaterniza mediante goteo de una solución de THF al 10 % de dimetilsulfato o clorometil-metiléter y después de reaccionar durante media hora adición de un 2 % en peso, referido a los sólidos, de ácido acético al 30-40 %. Seguidamente se diluye la solución de reacción con tanta agua pura, hasta alcanzar la concentración indicada más adelante y el disolvente orgánico más fácilmente volátil se separa por destilación.

Procedimiento de la presente invención

En la tabla 1 a continuación se han resumido ejemplos de dispersiones, que se obtuvieron según la presente invención por intercambio del agua como agente de dispersión por un poliol.

5

Tabla 1

Ejemplo Nº	Poliol (% en peso)	Dispersión acuosa		Modo de tra- bajo	Viscosidad (cP/25 %)	
		Sólidos (% en peso)	Dis- per- sión Nº			
1	92,5 I	7,5	4	a	2 170	
2	90,0 I	10,0	5	b	1 550	
3	85,0 II	15	4	c	60	
15	4	60,0 II	40	4	c	980
5	60,0 III	40	1	c	1 270	
6	85,0 IV	15	3	b	1 350	
7	85,0 IV	15	4	b	1 760	
8	60,0 II	40	2	c	1 080	
20	9	80,0 V	20	6	a	1 910
10	65,0 I	35	7	c	3 470	
11	75,0 V	25	7	a	1 200	

Los agentes de dispersión mencionados en la columna 2 de la tabla 1 tienen la siguiente composición:

25 Poliol I: Un poliéter iniciado con trimetilolpropano de óxido propilénico y óxido etilénico con un índice OH 34 y aproximadamente un 80 % de grupos OH primarios.

Poliol II: Monoetilenglicol

Poliol III: Tetraetilenglicol

Poliol IV: Un polietilenglicol iniciado con trimetilolpropano, con un índice OH 550.

5 Poliol V: Un poliéter iniciado con glicerina de óxido propilénico y óxido etilénico con el índice OH 56 y aproximadamente un 50 % de grupos OH primarios.

Para intercambiar el agua como agente de dispersión por los poliols I a V se procedió según las instrucciones de trabajo generales siguientes:

Modo de trabajo a:

10 La dispersión acuosa se introduce lentamente en el poliol calentado a 60 hasta 70°C y simultáneamente se separa el agua por destilación bajo presión reducida (la presión se reduce aquí de aproximadamente 100 mm a 3 hasta 20 mm). Hacia final de la destilación se puede aumentar la temperatura hasta unos  
15 100°C.

Modo de trabajo b:

20 El poliol se calienta a 50 hasta 80°C, se introduce lentamente y agita la dispersión acuosa y finalmente se sobredestila el agua bajo presión reducida hasta una temperatura final de 100°C (la presión se baja también aquí desde unos 100 mm a 3 hasta 20 mm).

Modo de trabajo c:

25 La dispersión acuosa y el poliol se reúnen a temperatura ambiente. Después se aplica vacío y el agua se sobredestila bajo lento calentamiento a 110°C.

Los ejemplos a continuación muestran el empleo de las dispersiones obtenidas según la presente invención como componentes de partida para la preparación de materiales espumados de poliuretano.

Ejemplo 12

Una mezcla de 100 partes en peso de la dispersión de poliuretano al 10 % elastómera, hidrófila, no iónica (índice OH = 31,5) según el ejemplo 2

- 5 3,0 partes en peso de agua,  
0,03 partes en peso de trietilendiamina,  
0,5 partes en peso de 2-dimetilamino-etanol,  
0,5 partes en peso de un estabilizador de espuma de polisiloxano usual en el mercado (OS 15 de Bayer AG) y
- 10 0,1 partes en peso de octoato de estaño-(II)  
se agita con 36,6 partes en peso de diisocianato T 80 (= toluilendisocianato, proporción de 2,4-:2,6-isómeros = 80:20).  
Después de 12 segundos se forma una mezcla de reacción cremosa, cuyo tiempo de ascensión asciende a 115 segundos.

- 15 El material espumado obtenido presenta las siguientes propiedades mecánicas:

Peso específico en bruto	según DIN 53420	34	kg/m <sup>3</sup>
Resistencia a la tracción	" "	53571 150	KPa
Alargamiento a la rotura	" "	53571 150	%
20 Resistencia al recalcamiento	" "	53577 5,8	KPa

Ejemplo 13

Una mezcla de 100 partes en peso de la dispersión descrita en el ejemplo 12,

- 5,0 partes en peso de agua,
- 25 0,1 partes en peso de trietilendiamina,  
0,2 partes en peso de 2-dimetilaminoetanol,  
1,0 partes en peso de estabilizador de espuma de polisiloxano (OS 25 de Bayer AG) y  
0,15 partes en peso de octoato de estaño-(II)
- 30 se agita íntimamente con 59,7 partes en peso de diisocianato

T 80. Después de 9 segundos se forma una mezcla de reacción cremosa, cuyo tiempo de ascensión asciende a 145 segundos.

El material espumado obtenido presenta las siguientes propiedades mecánicas:

5	Peso específico en bruto	según DIN 53420	21	kg/m <sup>3</sup>
	Resistencia a la tracción	" "	53571	140 KPa
	Alargamiento a la rotura	" "	53571	160 %
	Resistencia al recalcamiento	" "	53577	3,6 KPa

#### Ejemplo 14

10 Una mezcla de 100 partes en peso de la dispersión empleada en el ejemplo 12,  
2,5 partes en peso de agua,  
0,16 partes en peso de trietilendiamina,  
1,5 partes en peso de un estabilizador de polisiloxano usual en  
15 el mercado de la firma Goldschmidt (B 2909),  
1,0 partes en peso de dietanolamina y  
2,0 partes en peso de fosfato triclorotrietilico  
se agitan íntimamente con 31,1 partes en peso de diisocianato  
T 80. Después de 10 segundos se forma una mezcla de reacción  
20 cremosa, cuyo tiempo de ascensión es de 150 segundos.

El material espumado obtenido presenta las siguientes propiedades mecánicas:

	Peso específico en bruto	según DIN 53420	39,5	kg/m <sup>3</sup>
	Resistencia a la tracción	" "	53571	100 KPa
25	Alargamiento a la rotura	" "	53571	125 %
	Resistencia al recalcamiento	" "	53577	2,2 KPa

Ejemplo 15

Una mezcla de 100 partes en peso de la dispersión al 10 % según el ejemplo 10 (diluida con poliol V)  
2,5 partes en peso de agua,  
5 0,8 partes en peso de 2-dimetilaminoetanol,  
0,8 partes en peso de un estabilizador de polisiloxano usual en el mercado de la firma Goldschmidt (B 3842) y  
2,0 partes en peso de fosfato tricloroetílico  
se mezcla íntimamente con 29,4 partes en peso de diisocianato  
10 T 80. Después de 11 segundos se forma una mezcla de reacción cremosa, cuyo tiempo de ascensión asciende a 175 segundos.

El material espumado obtenido tiene las siguientes propiedades mecánicas:

	Peso específico en bruto	según DIN	53420	40	kg/m <sup>3</sup>
15	Resistencia a la tracción	" "	53571	95	KPa
	Alargamiento a la rotura	" "	53571	120	%
	Resistencia al recalcamiento	" "	53577	3,1	KPa

Ejemplo 16

Una mezcla de 100 partes en peso de la dispersión de  
20 poliuretano al 7,5 % aniónica, elastómera (índice OH = 32,4)  
según el ejemplo 1,  
5,0 partes en peso de agua,  
0,1 partes en peso de trietilendiamina,  
1,5 partes en peso de estabilizador de polisiloxano (OS 15 de  
25 Bayer AG) y  
0,3 partes en peso de octoato de estaño(II)  
se agita íntimamente con 56,9 partes en peso de diisocianato  
T 80. Después de 9 segundos se forma una mezcla de reacción  
cremosa, cuyo tiempo de ascensión es de 80 segundos.

El material espumado obtenido tiene las siguientes propiedades mecánicas:

	Peso específico en bruto	según DIN	53420	23	kg/m <sup>3</sup>
	Resistencia a la tracción	"	"	53571	140 KPa
5	Alargamiento a la rotura	"	"	53571	145 %
	Resistencia al recalcamiento	"	"	53577	3,8 KPa

Ejemplo 17

Una mezcla de 100 partes en peso de la dispersión de poliuretano al 7,5 %, aniónica, elastómera, empleada en el ejemplo anterior,

3,0 partes en peso de agua,  
0,15 partes en peso de trietilendiamina,  
0,8 partes en peso de estabilizador de polisiloxano (OS 50 de la firma Bayer AG) y  
0,25 partes en peso de octoato de estaño(II)  
se agita íntimamente con 36,9 partes en peso de diisocianato T 80. Después de 8 segundos se forma una mezcla de reacción cremosa, cuyo tiempo de ascensión es de 90 segundos.

El material espumado obtenido presenta las siguientes propiedades mecánicas:

	Peso específico en bruto	según DIN	53420	35	kg/m <sup>3</sup>
	Resistencia a la tracción	"	"	53571	150 KPa
	Alargamiento a la rotura	"	"	53571	140 %
	Resistencia al recalcamiento	"	"	53577	6,0 KPa

Ejemplo 18

Una mezcla de 25 partes en peso de la dispersión según el ejemplo 10,

- 75 partes en peso de un poliéter iniciado con trimetilolpropano de un 10 % de óxido etilénico y 90 % de óxido propilénico (índice OH = 42),
- 5 13,2 partes en peso de una dispersión acuosa de cloruro de polivinilo (64,6 % de contenido en sólidos),
- 0,3 partes en peso de 2-dimetilaminoetanol,
- 0,1 partes en peso de trietanolamina,
- 0,6 partes en peso de estabilizador de polisiloxano (OS 20 de Bayer AG), y
- 10 0,2 partes en peso de octoato de estaño-(II)
- se mezcla íntimamente con 59,2 partes en peso de T 80.
- Después de 15 segundos se forma una mezcla de reacción cremosa, cuyo tiempo de ascensión asciende a 85 segundos.

15 El material espumado obtenido presenta las siguientes propiedades mecánicas:

Peso específico en bruto	según DIN 53420	23	kg/m <sup>3</sup>
Resistencia a la tracción	" "	53571	100 KPa
Alargamiento a la rotura	" "	53571	95 %
Resistencia al recalcamiento	" "	53577	3,9 KPa

20 Ejemplo 19

- Una mezcla de
- 100 partes en peso de la mezcla de poliéter descrita en el ejemplo 18 (25:75)
- 25 4,5 partes en peso de una dispersión de polímero ABS usual en el mercado (contenido en sólidos = 33 %),
- 0,8 partes en peso de 2-dimetilaminoetanol,
- 0,3 partes en peso de estabilizador de polisiloxano (OS 20 de Bayer AG) y
- 0,1 partes en peso de octoato de estaño(II)
- 30 se mezcla íntimamente con 38,2 partes en peso de T 80.

Después de 14 segundos se forma una mezcla de reacción cremosa, cuyo tiempo de ascensión es de 112 segundos.

El material espumado obtenido tiene las siguientes propiedades mecánicas:

5	Peso específico en bruto	según DIN 53420	35 kg/m <sup>3</sup>
	Resistencia a la tracción	" " 53571	140 KPa
	Alargamiento a la rotura	" " 53571	160 %
	Resistencia al recalcamiento	" " 53577	4,8 KPa

Ejemplo 20

10 Una mezcla de  
100 partes en peso de la mezcla de poliéter descrita en el ejemplo 18 (25:75),

8,3 partes en peso de una dispersión de copolímero acuosa de estireno y acrilonitrilo (contenido en sólidos 40 %),

15 0,1 partes en peso de trietilendiamina,

0,3 partes en peso de 2-dimetilaminoetanol,

0,6 partes en peso de estabilizador de polisiloxano (OS 20) y

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

se mezcla íntimamente con 59,2 partes en peso de T 80.

20 Después de 14 segundos se forma una mezcla de reacción cremosa, cuyo tiempo de ascensión es de 97 segundos.

El material espumado obtenido presenta las siguientes propiedades mecánicas:

25	Peso específico en bruto	según DIN 53420	22 kg/m <sup>3</sup>
	Resistencia a la tracción	" " 53571	110 KPa
	Alargamiento a la rotura	" " 53571	120 %
	Resistencia al recalcamiento	" " 53577	3,9 KPa

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de dispersiones estables, de viscosidad relativamente baja, de productos de poliadición de poliisocianato en compuestos que llevan grupos hidroxilo, como agente de dispersión, caracterizado porque una dispersión acuosa terminada de un poliuretano, poliúrea o polihidrazodicarbonamida se combina con un compuesto que hierve a una temperatura superior a 100°C y que contiene como mínimo un grupo hidroxilo y en caso dado el agua se separa a continuación por destilación total o parcialmente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean compuestos que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo, con un peso molecular entre 62 y 12000.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se emplean dispersiones iónicas de poliuretanos, poliúreas o polihidrazodicarbonamidas.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las dispersiones sirven como productos de partida para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 porque en la reacción de poliisocianatos con compuestos polihidroxílicos en presencia de agentes de propulsión y partículas de sólidos orgánicas así como, en caso dado, ulteriores compuestos reactivos con respecto a los isocianatos, catalizadores, materiales de carga y aditivos, se emplean los compuestos polihidroxílicos que contienen un 5 hasta 50 % en peso de un producto de poliadición de poliisocianatos sólidos.

6.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque se emplean dispersiones de productos de poliadición de poliisocianatos iónicos en compuestos polihidroxilicos.

5 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque a la mezcla de reacción se le agrega antes de la espumación adicionalmente un latex acuoso de polímero.

10 8.- Procedimiento para la obtención de dispersiones estables, de viscosidad relativamente baja, de productos de poliadición de poliisocianato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 59 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -7 DIC. 1976  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ AGUIR Y ROJAS  
p. a. Firmados L. García Fernández

