

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10 ES	11 NUMERO	12 A1
	454.071	
	12 FECHA DE PRESENTACION	
	9 316. 1976	

**PATENTE DE INVENCION**

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
P 25 55.534.4	10.12.75	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8G	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANOS DISPERSABLES EN AGUA.

71 SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Klaus Noll y Josef Pedain.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

Las dispersiones acuosas de poliuretano o poliuretán-  
úreas ya se conocen desde hace tiempo (véase, por ejemplo,  
Angewandete Chemie, 82, (1970), páginas 53 a 63; publicaciones  
alemanas DOS 2 314 512, 2 314 513 ó 2 320 719) y poseen un alto  
5 nivel de calidad.

No en último lugar contribuye el hecho de que muchas  
de estas dispersiones estén libres de emulsionantes contribuye  
a este alto nivel. Contienen centros hidrófilos incorporados  
por vía química, que produce una autoemulsionabilidad de los  
10 elastómeros en otro caso hidrófobos. Este método de provocar  
la autoemulsionabilidad tiene dos ventajas principales sobre el  
empleo de emulsionantes:

- 1) Se precisan menos centros hidrófilos.
- 2) El emulsionante incorporado no puede migrar de los cuerpos  
15 moldeados formados de estas dispersiones de elastómero. Por re-  
gla general, influencia un comportamiento de este tipo conside-  
rablemente el cuadro de propiedades.

Especialmente la primera de las características redu-  
ce considerablemente la sensibilidad al agua de los cuerpos con-  
20 formados fabricados de poliuretanos autoemulsionantes. Los cen-  
tros hidrófilos incorporados en los poliuretanos o bien poliure-  
tanúreas dispersables en agua, conocidos, pueden representar  
tanto grupos salinos, es decir, grupos iónicos, como también  
grupos no iónicos hidrófilos.

A los poliuretanos no iónicos, dispersables en agua,  
25 mencionados en último lugar, pertenecen especialmente los poli-  
uretanos o bien las poliuretánúreas, que llevan cadenas de óxido  
polietilénico en posición lateral según las publicaciones alema-  
nas DOS 2 314 512, 2 314 513 y 2 320 719.

Las dispersiones de poliuretano no iónicas, descritas en estas publicaciones previas, son excelentemente adecuadas para la obtención de revestimientos altamente elásticos, mecánicamente resistentes. Con las dispersiones se pueden recubrir tanto

5 sustratos no flexibles, tales como madera y metales, como también sustratos flexibles, tales como textiles o cuero. Un terreno de aplicación preferente lo representa el recubrimiento de textiles. Se ha comprobado, sin embargo, que los textiles recubiertos, que se prepararon con ayuda de estos poliuretanos

10 bajo ciertas circunstancias, especialmente al emplear papeles de transferencia de alto brillo, presentan un fenómeno que puede limitar considerablemente su valor comercial. Este fenómeno consiste en la aparición de un revestimiento mate, que se aumenta en un almacenamiento prolongado. Especialmente los revestimientos de alto brillo, pigmentados de color oscuro o teñidos, presentan después de un tiempo de 3 a 6 semanas un aspecto manchoso, gris mate, que afecta seriamente el aspecto óptico de la estructura laminar. Este fenómeno indeseado se puede eliminar mediante un frotado con una tela húmeda, pero se vuelve a pre-

15 sentar después de algún tiempo.

20

Era, por lo tanto, cometido de la presente invención poner a disposición poliuretanos no iónicos, dispersables en agua, que permitan la preparación de recubrimientos textiles, que ya no presenten estos fenómenos desventajosos. Este cometido se

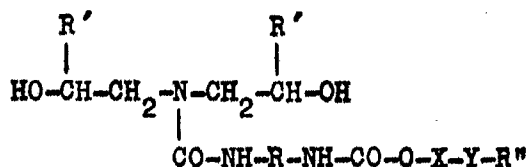
25 pudo solucionar sorprendentemente según la presente invención incorporando en las cadenas laterales de poliéter, que producen la dispersabilidad de los poliuretanos, además de unidades de óxido etilénico determinadas cantidades de otras unidades de óxido alquilénico.

Objeto de la presente invención son, por lo tanto,

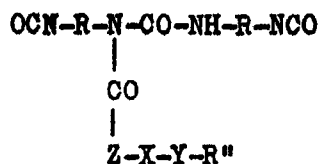
poliuretanos dispersables en agua con constitución molecular esencialmente lineal y cadenas de óxido polialquilénico-poliéter en posición lateral, que llevan unidades óxido etilénico, que producen la dispersabilidad, caracterizado porque las unidades de óxido alquilénico de las cadenas de óxido polialquilénico-poliéter en posición lateral, referido al número de las unidades de óxido alquilénico, se componen en un 40-95 % de unidades de óxido etilénico y en un 5-60 % de unidades de óxido propilénico, óxido butilénico u óxido estirénico.

10            Productos de la presente invención son asimismo las dispersiones de poliuretano acuosas que se obtienen según este procedimiento.

15            El objeto de la presente invención es el procedimiento preferente para la obtención de estos poliuretanos dispersables en agua, por reacción de diisocianatos orgánicos con compuestos orgánicos difuncionales, en el sentido de la reacción de poliadi-  
ción de isocianato, con átomos de hidrógeno en posición final reactivos con respecto a los grupos isocianato, del peso molecular de 300 - 6000, empleando simultáneamente componentes de  
20            sintetización con grupos hidrófilos garantizadores de la dispersabilidad de los poliuretanos, así como empleando simultáneamente los agentes prolongadores de cadena, en sí conocidos en la química de los poliuretanos, con un peso molecular inferior a 300, así como, en caso dado, empleando simultáneamente los  
25            agentes auxiliares y aditivos conocidos en la química de los poliuretanos, caracterizado porque como componentes de sintetización con grupos hidrófilos se emplean dioles de fórmula



y/o los diisocianatos de fórmula



5 donde R significa un resto divalente, tal y como se obtiene por  
eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato del peso  
molecular 112 hasta 1000, R' significa hidrógeno o un resto  
hidrocarburo monovalente con 1 a 8 átomos de carbono, X signifi-  
ca un resto óxido polialquilénico divalente con 5 a 90 unidades  
de óxido alquilénico, componiéndose éstas, referido a su número,  
10 en un 40-95 % de unidades de óxido etilénico y en un 5-60 %  
de unidades de óxido propilénico, óxido butilénico u óxido esti-  
rénico, Y significa oxígeno o -NR''' - y R'' y R''' son iguales o  
diferentes y significan restos hidrocarburo monovalentes con 1  
a 12 átomos de carbono, Z significa un resto, que en su signifi-  
15 cado corresponde a la definición de Y.

Diisocianatos orgánicos adecuados para el procedimien-  
to preferente arriba mencionado para la obtención de los elastó-  
meros de poliuretano de la presente invención, son aquéllos de  
fórmula general  $\text{R}(\text{NCO})_2$ , donde R significa un resto orgánico,  
20 tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato  
de un diisocianato orgánico del peso molecular 112-1000, prefe-  
rentemente 140-400. Diisocianatos adecuados, especialmente prefe-  
rentes para el procedimiento de la presente invención, son  
aquéllos de la fórmula general indicada, donde R significa un

resto hidrocarburo alifático divalente con 4-18 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático divalente con 5-15 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 los diisocianatos orgánicos preferentemente adecuados para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, los diisocianatos aromáticos, tales como 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, las mezclas compuestas de estos isómeros, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-diisocianatonaftalina o p-xililendiisocianato.

15                   Compuestos que llevan grupos difuncionales en el sentido de la poliadición de isocianato, en posición final, reactivos con respecto al isocianato, con el peso molecular 300-6000, especialmente 500 - 3000 adecuados para este procedimiento de la invención son especialmente:

20 1. Los dihidroxipoliésteres en sí conocidos en la química de los poliuretanos de ácidos dicarboxílicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, etc., y los dioles tales como, por  
25 ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-1,2, propilenglicol-1,3, dietilenglicol, butandiol-1,4, hexandiol-1,6, octandiol-1,8, neopentilglicol, 2-metil-propandiol-1,3, o los distintos bishidroximetilciclohexanos isómeros.

2. Las polilactonas, en sí conocidas en la química de los poliuretanos, tales como, por ejemplo, los polímeros de la  $\epsilon$ -capro-

lactona iniciados por los alcoholes bivalentes arriba mencionados.

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

4. Los poliéteres, en sí conocidos en la química de los poliuretanos, por ejemplo, los polímeros o bien copolímeros del óxido estirénico, óxido propilénico, tetrahydrofurano, óxido butilénico o epíclorohidrina obtenidos empleando dos moléculas iniciadoras bivalentes, tales como agua, los dioles arriba mencionados o las aminas que llevan 2 enlaces N-H; también se pueden emplear proporcionalmente óxido etilénico, bajo la condición de que el poliéter empleado contenga como máximo aproximadamente un 10 % en peso de óxido etilénico. Preferentemente se emplean, sin embargo, aquellos poliéteres que se obtuvieron sin el empleo simultáneo de óxido etilénico.

5. Los politioéteres, politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, 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 tioles arriba mencionados y formaldehído, así como

7. Los ésteres de poliéter difuncionales que llevan en posición final grupos reactivos con respecto a los grupos isocianatos.

8. Poliamidas o bien poliésteramidas que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino primarios o bien secundarios en posición final de la clase descrita en la publicación alemana DOS 2 320 719.

Con preferencia se emplean en el procedimiento de la presente invención dihidroxipoliésteres, dihidroxipolilactonas,

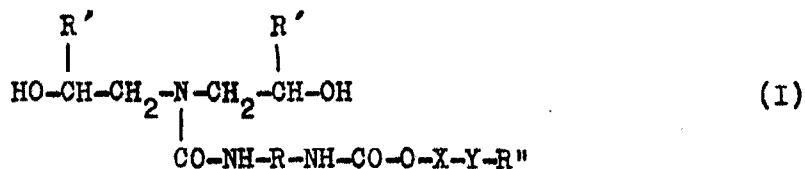
dihidroxipoliésteres y dihidroxipolicarbonatos.

Fundamentalmente se pueden obtener los compuestos de la presente invención, sin embargo, también sin el empleo de compuestos polihidroxílicos de mayor peso molecular, es decir, 5 exclusivamente bajo empleo de diisocianatos y reactantes de bajo peso molecular (peso molecular  $< 300$ ).

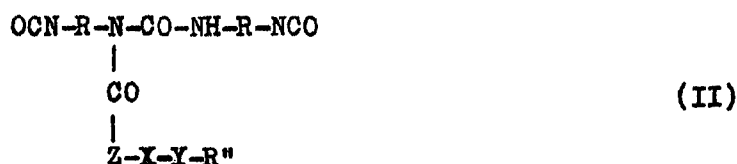
Como agentes prolongadores a emplear simultáneamente en el procedimiento de la presente invención para la obtención de los poliuretanos autodispersables, con un peso molecular inferior a 300, entran en consideración, por ejemplo, los dioles 10 de bajo peso molecular descritos en la obtención de los dihidroxipoliésteres, o también las diaminas, tales como diaminoetano, 1,6-diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diaminodieciclohexil- 15 metano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-propilendiamina o también hidrazina, hidrazidas del aminoácido, hidrazidas de ácidos semicarbazidocarboxílicos, bishidrazidas y bis-semicarbazidas.

Además de los componentes de sintetización difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato 20 mencionados se pueden emplear en casos especiales donde se desee una reducida ramificación de los poliuretanos, también en reducidas proporciones componentes de sintetización tri- y polifuncionales en sí conocidas en la química de los poliuretanos.

En el procedimiento de la presente invención se emplean 25 componentes de sintetización hidrófilos con cadenas hidrófilas, que llevan unidades óxido etilénico en posición lateral, de fórmula



y/o de fórmula



5 Componentes de sintetización especialmente preferentes son aquéllos de la fórmula (I) mencionada en primer lugar.

10 En las fórmulas (I) y (II) de arriba significa R un resto divalente, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato de fórmula  $\text{R}(\text{NCO})_2$  de la clase anteriormente mencionada, R' significa hidrógeno o un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o un grupo metilo, R'' significa un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo insustituído con 1 a 4 átomos de carbono, X significa una cadena de óxido polialquilénico con 15 5 a 90, preferentemente 20 a 70 miembros de cadena, que en un 40-95 %, preferentemente un 60 a 90 %, se compone de unidades de óxido etilénico y en un 5-60 %, preferentemente un 10 hasta 40 %, de unidades de óxido propilénico, óxido butilénico u óxido 20 estirénico, siendo preferente de entre las unidades mencionadas en último lugar las unidades de óxido propilénico, Y significa oxígeno o  $-\text{NR}'''$ , donde R''' con respecto a su definición corresponde a R'', % significa un resto, que en su significado corresponde a la definición de Y.

La obtención de los compuestos de las fórmulas (I) y (II) arriba mencionadas se puede efectuar según los procedimientos de las publicaciones alemanas DOS 2 314 512 ó bien 2 314 513, señalándose en modificación de lo allí evidenciado que en lugar de los poliésteralcoholes monofuncionales allí mencionados como productos de partida se pueden emplear aquéllos cuyo segmento poliéster se compone sólo en un 40-95 %, preferentemente 60 a 90 % de unidades de óxido etilénico y en un 5-60, preferentemente un 10 a 40 % de unidades de óxido propilénico, óxido butilénico u óxido estirénico, teniendo preferencia de entre las unidades mencionadas en último lugar las unidades de óxido propilénico.

La realización del procedimiento de la presente invención para la preparación de los poliuretanos autodispersables se puede realizar según los métodos en sí conocidos en la química de los poliuretanos, tanto según el procedimiento de una sola como también 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. Al emplear un exceso de NCO se forman naturalmente compuestos que llevan grupos NCO, que en su transformación en una dispersión acuosa siguen reaccionando con el agua bajo prolongación de cadena al producto final dispersado. Por lo tanto, contiene la proporción de equivalencia de arriba todos los componentes que participan en la sintetización de los poliuretanos de la presente invención, inclusive el agente prolongador de cadena, que lleva grupos amino, empleado en caso dado en forma de

soluciones acuosas, pero, sin embargo, no contiene la proporción del agua empleada para la dispersión de los poliuretanos, que reacciona con los compuestos que llevan grupos NCO en caso dado presentes bajo prolongación de cadena.

5            Tanto la realización del procedimiento de una sola etapa, como también en el de dos etapas, se puede trabajar en presencia o también bajo ausencia de disolventes. Disolventes adecuados, especialmente, cuando, como más abajo descrito, durante o a continuación de la obtención del poliuretano se tiene  
10 la intención de transformar los poliuretanos en una dispersión acuosa, son los disolventes miscibles con agua, indiferentes con respecto a los grupos isocianato, con un punto de ebullición inferior a 100°C, tal como, por ejemplo, acetona y metiletilcetona.

15            En la realización del procedimiento de una sola etapa se mezclan preferentemente los compuestos mencionados más arriba bajo 1 hasta 8, difuncionales, que llevan grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato en posición final, del peso molecular 500 hasta 6000, en caso dado con el prolongador de  
20 cadena hidrófilo I, así como el prolongador de cadena a emplear simultáneamente con un peso molecular inferior a 500. A la mezcla así obtenida se le agrega a continuación el componente diisocianato, que comprende los diisocianatos arriba mencionados sin agrupaciones hidrófilas y, en caso dado, los diisocianatos II  
25 hidrófilos, bajo ausencia de disolventes, haciéndose reaccionar después la mezcla de reacción preferentemente a temperaturas entre 50 y 150°C, en caso dado después de agregar los catalizadores en sí conocidos en la química de los poliuretanos. La cantidad de los componentes diisocianato se selecciona aquí, de manera que se presente una proporción entre NCO y OH de 0,8 hasta  
30

1,05. Durante la reacción aumenta la viscosidad de la mezcla de reacción de manera que, poco a poco, se ha de agregar uno de los disolventes mencionados. Finalmente se obtiene una solución orgánica del poliuretano terminado de reaccionar, cuya concentración se ajusta preferentemente a 10 - 70, especialmente 5 15 - 55 % en peso de materia sólida. La transformación del elastómero de poliuretano disuelto en una dispersión acuosa se efectúa entonces, convenientemente, mediante adición de agua a la solución agitada. Se pasa aquí en muchos casos la fase de una 10 emulsión de agua-en-aceite, después de lo cual, bajo vencimiento simultáneo de un máximo de viscosidad, se obtiene la transformación en una emulsión de aceite-en-agua. Después de retirar destilativamente el disolvente queda la dispersión estable puramente acuosa.

15 En la realización del procedimiento de dos etapas se prepara preferentemente primero, en la fusión de diisocianato en exceso y compuesto de alto peso molecular, con grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato, de la clase mencionada bajo 1 hasta 8, así como, en caso dado, prolongadores de cadena 20 hidrófilos, bajo mantenimiento de una proporción NCO/OH de 1,1 a 3,5, preferentemente 1,2:1 a 2,5:1, bajo ausencia de disolventes, o también ya en presencia de disolventes, un prepolímero de NCO que bajo ausencia de disolventes se recoge a continuación, preferentemente en un disolvente adecuado. La solución 25 del prepolímero así obtenida se puede hacer reaccionar entonces en forma en sí conocida con un agente prolongador de cadena de la clase mencionada más arriba con un peso molecular inferior a 500. Para la obtención de las dispersiones de poliuretano según la presente invención se recomienda una variante especial del procedimiento de dos etapas, en el que la solución des- 30

crita en el prepolímero de NCO se mezcla con la solución del agente prolongador de cadena, aquí se emplean preferentemente las diaminas mencionadas o bien derivados de hidrazina como prolongadores de cadena, en cantidades reducidas de agua o una  
5 mezcla de agua/disolvente, de manera que la proporción NCO/OH se encuentre entre 2,5 y 1,05. Esta reacción se efectúa, por ejemplo, a temperatura ambiente, pero se puede realizar, sin embargo, preferentemente entre 25 y 60°C. Mediante ulterior adición del agua restante y eliminación a continuación del disolvente  
10 se obtiene finalmente la dispersión de poliuretano deseada. En esta variante del procedimiento, sin embargo, también es posible disolver el prolongador de cadena en la cantidad total del agua finalmente presente en la dispersión (50 - 200 % en peso, referido al poliuretano sólido).

15 El procedimiento de dos etapas descrito se puede realizar, sin embargo, también libre de disolvente sin grandes dificultades y esto preparando libre de disolventes el prepolímero de NCO descrito e introduciéndole como fusión en el agua, pudiéndose presentar también aquí los prolongadores de cadena que  
20 llevan grupos amino en forma disuelta en el agua.

Los elastómeros de poliuretano dispersables en agua según la presente invención son esencialmente de constitución molecular lineal, y se caracterizan por un contenido en óxido etilénico incorporado en posición lateral dentro de una cadena de óxido polialquilénico de un 3 al 30, preferentemente de un  
25 4 al 20 %, componiéndose los segmentos de óxido alquilénico de la cadena de óxido polialquileno-poliéster en posición lateral, referido al número de las unidades de óxido alquilénico, en un 40-95 %, preferentemente un 60 a 90 % de unidades de óxido etilénico y en un 5-60 %, preferentemente un 10 a 40 % de uni-

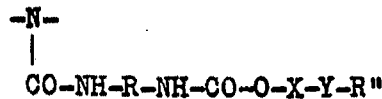
5      dades de óxido propilénico, óxido butilénico u óxido estirénico, preferentemente óxido propilénico. En la realización del procedimiento de la presente invención arriba descrito se seleccionan, por lo tanto, la clase y cantidad de los componentes de sinteti-

10      zación hidrófilos I y II, de manera que en el producto del procedimiento queden cumplidas estas dos condiciones mencionadas en último lugar.

10      Por lo demás, es inessential si en la cadena poliéter en posición lateral se trata de una cadena poliéter mixta con distribución estadística de los segmentos de óxido alquilénico o de una cadena de poliéter de bloque.

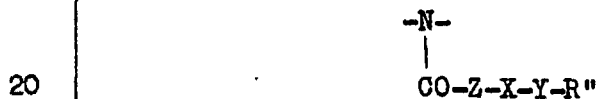
15      Preferentemente está enlazada la cadena de óxido polialquilénico en posición lateral, que lleva las unidades de óxido etilénico esenciales según la presente invención, a través de las agrupaciones

i) de fórmula



o

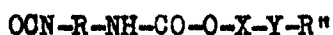
ii) de fórmula



donde R, R'', R''', X, Y y Z tienen los significados arriba indicados.

El procedimiento de la presente invención anteriormente descrito representa, sin embargo, sólo el procedimiento pre-

ferente, pero no el único procedimiento para la obtención de los poliuretanos de la presente invención. Otro procedimiento para la obtención de los poliuretanos de la presente invención consiste, por ejemplo, en la introducción de los grupos hidrófilos en posición lateral, no iónicos, en un elastómero de poliuretano preferentemente lineal por reacción de este elastómero con monoisocianatos hidrófilos de fórmula



donde R, X, Y, R'' y R''' tienen los significados anteriormente indicados.

La obtención de tales monoisocianatos hidrófilos se realiza en analogía al procedimiento descrito en la publicación alemana DOS 2 314 512, señalándose, sin embargo, también aquí, como complemento de lo allí evidenciado, que en lugar de los poliéteralcoholes monofuncionales mencionados como producto de partida se emplean aquéllos cuyo segmento poliéter además de unidades de óxido etilénico, presenta hasta un 60, preferentemente hasta un 40 % de unidades de óxido propilénico, óxido butilénico u óxido estirénico, preferentemente unidades de óxido propilénico.

En la preparación de los poliuretanos de la presente invención empleando estos monoisocianatos hidrófilos, se prepara preferentemente de los productos de partida mencionados un poliuretano lineal empleando una proporción de equivalencia entre grupos isocianato y grupos reactivos con respecto a los isocianatos de preferentemente 1:1, que no lleva segmentos de poliéter hidrófilos en posición lateral. Este elastómero de poliuretano lineal se hace reaccionar entonces en fusión o en un disolvente adecuado, por ejemplo, de la clase arriba mencionada, a 50 hasta 150°C con los monoisocianatos hidrófilos, presentán-

dose, ante todo, una adición del grupo isocianato del monoisocianato hidrófilo a los átomos de hidrógeno activos de los grupos uretano y/o úrea presentes en el poliuretano lineal.

5 El poliuretano de la presente invención así obtenido, presente como fusión o como solución, se puede transformar en una dispersión acuosa mediante mezcla con agua y, en caso dado, separación a continuación por destilación del disolvente auxiliar.

10 Fundamentalmente se pueden transformar los poliuretanos de la presente invención según procedimientos arbitrarios en dispersiones acuosas. Aquí serían de mencionar como ejemplos la dispersión sin el empleo de disolventes, por ejemplo, por  
15 mezcla de la fusión de poliuretano con agua en aparatos que puedan generar elevados gradientes de cizallamiento, así como el empleo de cantidades muy reducidas de disolventes para plastificar durante la elaboración en los mismos aparatos, además la ayuda de agentes de dispersión no mecánicos, tales como ondas  
20 de sonido de frecuencia extremadamente alta. Finalmente, también es en las poliuretánúreas posible la prolongación de cadena después de la transformación del prepolímero en una emulsión acuosa. Sin embargo, también se pueden emplear mezcladores sencillos, por ejemplo, calderas provistas de agitador o así llamados mezcladores de paso, ya que los poliuretanos según la invención son autodispersables.

25 Los poliuretanos dispersados según la presente invención tienen un tamaño de partícula medio de 10  $\mu$  hasta 5  $\mu$ , preferentemente unos 200 hasta 800  $\mu$ , donde, naturalmente, el efecto de dispersión óptico o de Tyndall comienza a presentarse en las dispersiones con tamaños de partícula inferiores a 500  $\mu$ . Si el contenido en segmentos de óxido polietilénico en el

sólido de poliuretano se encuentra por debajo de un 5 %, entonces se pueden obtener también diámetros de partícula medios entre 5  $\mu$  y unos 50  $\mu$ . Tales dispersiones son, por ejemplo, interesantes para la obtención de polvos de poliuretano.

5 El comportamiento reológico de las dispersiones, sobre el cual no se ha de entrar en detalle, depende del tamaño de las partículas y de la concentración. En una transición a partículas más pequeñas aumenta la viscosidad, además, por debajo de una magnitud de unas 100 m  $\mu$ , se presenta un límite  
10 de fluidez cada vez mayor (cuerpos Bingham). Independientemente de esta dependencia aumenta la viscosidad según aumenta la concentración, que, en esta clase de dispersiones, puede ascender hasta un 70 %, en parte hasta una magnitud de 50 P.

Las dispersiones son insensibles a los electrolitos, esto permite, por ejemplo, la reticulación catalizada ácida de  
15 las partículas de latex con formaldehído o derivados de formaldehído; asimismo es posible una pigmentación con pigmentos o colorantes activos al electrolito. Otra propiedad de las dispersiones de la presente invención es su coagulabilidad térmica,  
20 que los hace adecuados para su elaboración a láminas permeables al vapor de agua mediante un simple calentamiento.

Las dispersiones se pueden mezclar con otras dispersiones, tales como, por ejemplo, con acetato de polivinilo, dispersiones de polietileno, poliestireno, polibutadieno, cloruro de polivinilo, poliacrilato, y dispersiones de copolímeros  
25 de material sintético. También es posible, pero, naturalmente, no necesaria, la adición de emulsionantes iónicos químicamente no fijados, en sí conocidos.

Finalmente, también se pueden incorporar en las dispersiones materiales de carga, plastificantes, pigmentos, sales

de hollín y de ácido silícico, dispersiones de aluminio, arcilla y amianto.

Las dispersiones de las masas de poliuretano en agua, son en la mayoría de los casos estables, almacenables y transportables, y se pueden elaborar en cualquier momento ulterior, por ejemplo, mediante moldeo. Por lo general secan directamente a revestimiento de material sintético de forma estable, pero el moldeamiento de los productos del procedimiento se puede efectuar también en presencia de agentes de reticulación en sí conocidos. Según la composición química seleccionada y el contenido en grupos uretano, se obtienen poliuretanos con diferentes propiedades. Así se pueden obtener masas pegajosas blandas, productos termoplásticos y elásticos como goma de los más distintos grados de dureza hasta duroplásticos, duros como el vidrio. La hidrofilia de los productos puede oscilar asimismo entre amplios límites. Los productos elásticos se pueden elaborar termoplásticamente a temperaturas más elevadas, por ejemplo, 100 - 180°C.

Los productos del procedimiento son adecuados para recubrir o bien revestir y para impregnar textiles tejidos y no tejidos, cuero, papel, madera, metales, cerámica, piedra, hormigón, bitumeno, fibras duras, paja, vidrio, porcelana, materiales sintéticos de las más distintas clases, fibras de vidrio para el apresto antiestático y antiarrugable, aglutinante para vellosos, pegamentos, facilitadores de adhesión, agentes de recubrimiento, agentes de hidrofobización, plastificantes, aglutinantes, por ejemplo, para harina de corcho o serrín, fibras de vidrio, amianto, materiales paperosos, residuos de plásticos o de goma, materiales cerámicos, como auxiliar para la estampación y en la industria del papel, como aditivo a polímeros, como agente de apresto, por ejemplo, para fibras de vidrio y para el apresto

de cuero.

Preferentemente se aplican las dispersiones o bien pastas sobre una base porosa, que a continuación se mantiene unida con el producto terminado, tal como, por ejemplo, estructuras textiles tejidas o no tejidas o bien esteras de fibras, fieltros o vellones, también vellones de papel, láminas de material espumado o cuero, que, debido a su capacidad de absorción producen una solidificación inmediata del revestimiento. A continuación se seca a temperatura más elevada y, en caso dado, se prensa. El secado se puede efectuar también sobre materiales lisos, porosos o no porosos, por ejemplo, metal, vidrio, papel, cartón, materiales cerámicos, chapas de acero, caucho de silicón, láminas de aluminio, después de lo cual se levanta la estructura laminar terminada y se emplea como tal o bien por el procedimiento de inversión por pegamento, adhesión, calandrado, se aplica sobre un sustrato. La aplicación según el procedimiento de inversión se puede efectuar aquí en cualquier momento deseado.

Mediante el empleo simultáneo de polímeros de vinilo o materiales de carga activos o bien inactivos se pueden modificar las propiedades de los productos del procedimiento. Se pueden emplear, por ejemplo, polietileno, polipropileno, acetato de polivinilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo que, en caso dado, pueden estar (parcialmente) saponificados y/o injertados con cloruro de vinilo, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros (de injerto) de etileno, hollín, ácido silícico, amianto, talco, caolina, dióxido de titanio, vidrio, como polvo, o en forma de fibras, celulosa. Según el cuadro de propiedades deseadas y la finalidad del empleo de los productos finales, en el producto final se pueden incorporar hasta un 70 %

de tales materiales de carga, referido a la sustancia seca total.

5 Naturalmente, también se pueden emplear colorantes, pigmentos, plastificantes o aditivos, que influyen las propiedades reológicas.

10 El secado de los productos obtenidos según las distintas técnicas de aplicación se puede efectuar a temperatura ambiente o a temperatura más elevada. La temperatura de secado a seleccionar en cada caso individual, que además de la composición química del material, depende del contenido de humedad, del tiempo del secado y del espesor de la capa, se determina fácilmente mediante un ensayo previo. Con un tiempo de calentamiento dado se deberá encontrar la temperatura de secado en todos los casos por debajo de la temperatura de solidificación.

15 A continuación se pueden dotar las estructuras laminares, para aumentar la resistencia de sus superficies, con un apresto (acabado). Para ello se emplean, a su vez, preferentemente dispersiones o soluciones acuosas.

20 Los poliuretanos muy duros obtenidos de las dispersiones y soles de partícula fina se pueden emplear como lacas de cohesión y, en parte, hasta como lacas de secado al aire. Estas combinan una alta dureza y elasticidad con un buen alto brillo y, al emplear diisocianatos alifáticos, con buena solidez a la luz y a los agentes atmosféricos.

25 Los poliuretanos de la presente invención se diferencian de los poliuretanos de la publicación alemana DOS 2 314512 por el sorprendente hecho de que los recubrimientos de textiles, que se han obtenido con sus dispersiones acuosas, tampoco después de un largo almacenamiento presentan tendencia alguna para la formación de superficies mates.

Ejemplo 1

A. 1800 partes de un poliéter del índice OH 31, que se ha obtenido en la forma usual de n-butanol así como óxido etilénico y óxido propilénico en proporción molar de 83 : 17, se mezclan  
5 con 840 partes de hexandiisocianato-1,6 y se agita durante 3 horas a 100°C. Después de esto tiene la mezcla de reacción un contenido en NCO de un 14,3 % en peso. Mediante destilación bajo un vacío de 0,05 a 0,1 Torr a 120°C se recuperan 670 partes de hexandiisocianato-1,6. Se presentan ahora 105 partes de bis-  
10 (2-hidroxiethyl)-amina y a una temperatura de 25-30°C se introduce y agita lentamente toda la cantidad del producto de adición previa de isocianato. Terminada la adición se sigue agitando durante otros 30 minutos. Al enfriar se mantiene el producto de reacción líquido. Después de reposar durante 2 meses se forma  
15 un ligero enturbiamiento, que se puede eliminar mediante ligero calentamiento. El producto tiene un índice OH de 55.

B. 1840 partes de un hexandiol-1,6-polycarbonato de índice OH 56 se deshidratan durante 30 minutos a 100°C y 14 Torr. Después de enfriar a unos 70°C y agregar 160 partes del producto de  
20 adición descrito bajo A se agrega una mezcla de 244 partes de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato y 185 partes de hexandiisocianato-1,6, y la temperatura se vuelve a elevar bajo agitación a 100°C, manteniéndose así durante unas 3 horas. La mezcla tiene entonces un contenido de un 4,14 % en peso  
25 de NCO. Después de enfriar a 60°C se introducen y agitan 4000 partes de acetona anhídrido.

102 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexil-  
amina se disuelven en 200 partes de agua y lentamente, bajo buena agitación, se agrega a la solución de prepolímero enfriada  
a temperatura ambiente. Después de agitar durante 10 minutos

agregan de una sola vez 15 partes de monohidrato de hidrazina y se sigue agitando nuevamente durante 15 minutos. Bajo viva agitación se agregan entonces 2345 partes de agua a la mezcla. Se forma una dispersión de los sólidos en una mezcla de agua/acetona, de la que la acetona se retira por destilación. Queda una dispersión acuosa blanca-azulada del sólido en una concentración de un 50 %. El cuerpo sólido contiene un 4,96 % de óxido etilénico incorporado en posición lateral en la cadena de poliéter.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 B se prepara una dispersión acuosa de una poliuretánrea de las siguientes materias primas:

1880 partes del hexandiol-policarbonato según el ejemplo 1,  
135 partes de un producto de adición según el ejemplo 1 A, de 1 mol de un óxido polietilénico-poliéter iniciado sobre n-butanol, del índice OH 28, 1 mol de hexandisocianato-1,6 y 1 mol de bis-(2-hidroxietyl)-amina,  
244 partes de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato,  
185 partes de hexandisocianato-1,6,  
102 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina,  
15 partes de monohidrato de hidrazina,  
2561 partes de agua.

La dispersión posee un 50 % de sólidos. El sólido presenta un 4,63 % en peso de óxido etilénico incorporado dentro de las cadenas de poliéter en posición lateral.

Las dispersiones según los ejemplos 1 y 2, se cuelean en moldes de metal, de manera que después de evaporar el agua y ulterior calentamiento durante 30 minutos a 120°C, se obtenga

estructuras laminares claras de 25x25 cm de grosor, 0,5 cm de espesor. Después de almacenar durante 3 semanas a temperatura ambiente está la superficie del cuerpo moldeado de la dispersión del ejemplo 2 mate con manchas, mientras el otro cuerpo moldeado presenta una superficie brillante. Si el primero se calienta durante 10 minutos a 50°C, desaparece el enturbiamiento, pero éste se vuelve a presentar después de almacenar durante 24 horas a temperatura ambiente. Si su superficie se frota con una esponja húmeda, y se seca, entonces presenta al igual que el cuerpo moldeado según el ejemplo 1, un aspecto liso brillante. Después de almacenar durante 3 semanas a temperatura ambiente se vuelve a presentar de nuevo el enturbiamiento nebuloso de la superficie.

### Ejemplo 3

15 A. 1500 partes de un poliéter del índice OH 25, obtenido en la forma usual de n-butanol así como óxido etilénico y óxido propilénico en proporción molar 71 : 29, se mezclan con 1165 partes de 2,4-diisocianatotolueno y en presencia de 2,7 partes de 4-toluenosulfonato de metilo y 0,13 partes de acetilacetato de zinc se calienta durante 5 horas a 100°C. Después de agregar 20 0,7 partes de cloruro benzoílico se obtienen 2665 partes de una solución de un diisocianato de alofanato en 2,4 -diisocianatotolueno con un contenido en NCO de un 17,8 %. El contenido en óxido polietilénico asciende a un 35,5 % en peso.

25 B. 2000 partes de un poliésterdiol de etilenglicol y ácido adípico del índice OH 56 se deshidratan durante 30 minutos a 100°C y 14 Torr. Después de enfriar a 70°C se agregan 472 partes de la solución descrita bajo A, así como 174 partes de 2,4-diisocianatotolueno y la mezcla se agita durante 3 horas a esta temperatura. La mezcla posee entonces un contenido de un 3,17 % en

peso de NCO. Después de enfriar a 60°C, se introducen y agitan 4170 partes de acetona anhídrido. Se disuelven 39 partes de diaminoetano en 127 partes de agua y lentamente, bajo buena agitación, se agrega a la solución de prepolímero enfriada a temperatura ambiente. Después de seguir agitando durante 10 minutos, se agregan 4000 partes de agua bajo viva agitación. Se forma una dispersión de los sólidos en la mezcla de agua/acetona, de la que la acetona se retira por destilación. Queda una dispersión de los sólidos acuosa, blanca-azulada, en una concentración de un 40 %. El sólido contiene un 5,14 % en peso de óxido etilénico incorporado dentro de las cadenas de poliéter en posición lateral.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

A. 1500 partes de un alcohol de óxido polietilénico iniciado con n-butanol del índice OH 28, se mezclan con 1305 partes de 2,4-diisocianatotolueno y en presencia de 2,7 partes de 4-toluenosulfonato de metilo y 0,13 partes de acetnilacetato de zinc se calienta durante 5 horas a 100°C. Después de agregar 0,7 partes de cloruro benzóico se obtienen 2805 partes de una solución de un diisocianato de alofanato en 2,4-diisocianatotolueno con un contenido en NCO de un 20 %. El contenido en óxido polietilénico asciende a un 68,6 %.

B. Como descrito en el ejemplo 3B, se prepara una dispersión acuosa de los siguientes productos de partida:

- 25 2000 partes de un poliésterdiol de etilenglicol y ácido adípico del índice OH 56,
- 251 partes de la solución de diisocianato de alofanato según el ejemplo 4A,
- 243 partes de 2,4-diisocianatotolueno,

39 partes de diaminoetano,  
3800 partes de agua.

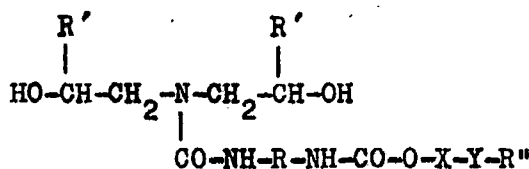
5 La dispersión así obtenida tiene un contenido en sólidos de un 40 %. El sólido contiene un 6,73 % de óxido etilénico incorporado dentro de las cadenas de poliéter en posición lateral.

10 Como indicado en el ejemplo 2, se cuelean de las dispersiones, según los ejemplos 3 y 4, cuerpos conformados y se someten a las condiciones y ensayos allí descritos. Aquí se comporta el cuerpo conformado según el ejemplo 3 como el del ejemplo 1, es decir, que no presenta ninguna formación de recubrimientos, mientras el cuerpo conformado según el ejemplo 4 sufre las mismas variaciones superficiales como el del ejemplo 2.

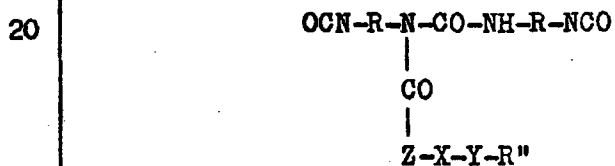
15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos dispersables en agua con una estructura molecular esencialmente lineal mediante reacción de diisocianatos orgánicos con compues-  
 5 tos orgánicos difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato, llevando en posición final átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, del peso molecular 300 hasta 6000, empleando simultáneamente com-  
 10 ponentes de sintetización con grupos hidrófilos garantizadores de la dispersabilidad de los poliuretanos, así como, en caso dado, empleando simultáneamente los agentes prolongadores de cadena en sí conocidos en la química de los poliuretanos con un peso molecular inferior a 300, así como, en caso dado, empleando simultáneamente los agentes auxiliares y aditivos usuales en la  
 15 química de los poliuretanos, caracterizado porque como componentes de sintetización con grupos hidrófilos se hacen reaccionar dioles de fórmula



y/o diisocianatos de fórmula



donde R significa un resto divalente, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato del peso molecular 112 hasta 1000, R' significa hidrógeno o un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 8 átomos de carbono, X signifi-

ca un resto de óxido polialquilénico divalente con 5 a 90 unidades de óxido alquilénico, donde éstos, referidos a su número, se componen en un 40-95 % de unidades de óxido etilénico y de un 5-60 % de unidades de óxido propilénico, óxido butilénico u óxido estirénico, Y significa oxígeno o -NR<sup>m</sup> - y R<sup>n</sup> y R<sup>m</sup> son iguales o diferentes y significan un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono, Z significa un resto, que en su significado corresponde a la definición de Y.

2.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos dispersables en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

24 III 1976

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GONZÁLEZ ACEDO Y RIVERA  
p. Firmador L. Goetz Forstschon

