



19 ES	11 21	NÚMERO <b>459657</b>	10 A 1
22		FECHA DE PRESENTACION 11 JUN 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 26 175.6	11.6.76	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C, C08G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE OLIGOURETANOS.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Willi Dünwald, Dr. Jürgen Lewalter, Dr. Rudolf Merten, Dr. Hans-Jürgen Müller.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de oligoureanos con grupos isocianato en posición final bloqueados por alcohol y/o cicloalcohol, a los compuestos obtenibles según este procedimiento, así como a su empleo en la preparación de materiales sintéticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato.

Ya se conoce la obtención de poliisocianatos con grupos isocianato bloqueados, así como su empleo en combinación con compuestos polihidroxílicos en la preparación de materiales sintéticos de poliuretano, especialmente en la preparación de lacas de cochuración (véase, por ejemplo, KUNSTSTOFF-HANDBUCH, tomo VII, Polyurethane, 1966, Carl Hanser Verlag, München, páginas 17 o bien 24). En la práctica, se emplean como agentes bloqueadores, además de fenoles, en primer lugar oximas o  $\epsilon$ -caprolactama. Estos agentes de bloqueo garantizan, además de una estabilidad al almacenamiento suficiente de las combinaciones de poliisocianato bloqueado y compuestos polihidroxílico a temperatura ambiente asimismo una suficiente reactividad de las combinaciones a temperaturas más elevadas.

Las mencionadas combinaciones conocidas por el estado de la técnica se emplean en la práctica en forma de soluciones relativamente diluídas con un contenido en sólidos de aproximadamente un 20 -50 %. Los ensayos de introducir en la práctica lacas de cochuración correspondientemente libres de disolvente o bien pobres en disolvente, fracasaron por las dificultades de elaboración, ya que generalmente existe una correlación entre contenido en sólidos, viscosidad y fluidez. Por otra parte, le están dados límites estrechos a la posibilidad de reducir la viscosidad mediante elevación de la temperatura

en la elaboración de los sistemas, ya que, generalmente, según  
sube la temperatura se elimina cada vez más el bloqueo latente  
de los grupos isocianato, lo que, a su vez, conduce a un aumen-  
to de la viscosidad indeseado y, finalmente, también a una  
5 gelificación de las lacas. Otra desventaja considerable de las  
combinaciones mencionadas según el actual estado de la técni-  
ca, especialmente la combinación a base de poliisocianatos  
bloqueados con fenol, es la toxicidad del fenol que se disocia  
durante la cochuración.

10 Por lo tanto, no han faltado ensayos para sustituir  
los agentes de bloqueo mencionados, especialmente los fenoles,  
por aquellos agentes de bloqueo que no sólo sean toxicológica-  
mente compatibles, sino que también permitan un trabajo libre  
de problemas en sistemas libres de disolvente o bien pobres en  
15 disolvente.

Una solución parcial del problema descrito se puede  
considerar en el procedimiento de la publicación alemana DOS  
2 404 740. Los isocianatos bloqueados con alcohol o bien  
cicloalcohol según esta literatura dan, en combinación con los  
20 compuestos polihidroxílicos usuales, también a temperaturas  
superiores a 150°C, unos sistemas libres de disolvente esta-  
bles al almacenamiento y de baja viscosidad. Los poliisociana-  
tos bloqueados descritos en la publicación mencionada represen-  
tan compuestos orgánicos de peso molecular relativamente bajos,  
25 esencialmente definidos, que bajo las condiciones de elabora-  
ción del lacado de alambres, posiblemente evaporen parcialmen-  
te, lo que puede conducir a pérdidas de cochuración considera-  
bles durante el proceso de lacado. Además, los poliisocianatos  
bloqueados con alcohol o bien cicloalcohol de la publicación  
30 mencionada no se pueden emplear en forma satisfactoria en sis-

temas que contienen disolvente, ya que debido a la evaporación necesaria de los disolventes se precisa, por una parte, una temperatura de disociación alta para los isocianatos bloqueados, por otra parte, una duración de la cochuración demasiado  
5 larga, lo que en el caso de los sistemas descritos a base de combinaciones de compuestos polihidroxílicos y poliisocianatos de bajo peso molecular, bloqueados con alcohol o bien cicloalcohol, conduce a propiedades de la película insatisfactorias.

El cometido de la presente invención era, por lo  
10 tanto, señalar un camino para obtener poliisocianatos bloqueados, que no tuvieras las desventajas descritas, sino que se puedan utilizar en forma universal, es decir, tanto en sistemas libres de disolvente, como también en sistemas conteniendo disolventes, y que permita la obtención de lacas de cochuración impecables, especialmente lacas para cables, sin contami-  
15 nar simultáneamente el medio ambiente por los medios de bloqueo tóxicos.

Este cometido se pudo solucionar sorprendentemente mediante el procedimiento de la presente invención, indicado  
20 a continuación, en el cual se obtienen oligouretanos con grupos isocianato en posición final bloqueados con alcohol, cicloalcohol o bien aralcohol.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de oligouretanos con grupos isocianato en posición final bloqueados por alcohol, cicloalcohol o  
25 bien aralcohol, por reacción de poliisocianatos aromáticos con alcoholes mono- y polivalentes con grupos hidroxilo enlazados alifática y/o cicloalifáticamente, caracterizado porque poliisocianatos aromáticos se hacen reaccionar con una cantidad  
30 equivalente en el sentido de la reacción de  $\text{NCO/OH}$  0,7 a

1,5 veces equivalente de alcoholes mono- y polivalentes con grupos hidroxilo alifática y/o cicloalifáticamente enlazados, siendo la proporción cuantitativa de los alcoholes mono- o bien polivalentes, de manera que la cantidad total de los grupos hidroxilo alcohólicos presentes se componga en un 30 - 70 % de grupos hidroxilo de uno o varios alcoholes monovalentes y un 70 - 30 % de grupos hidroxilo de uno o varios alcoholes polivalentes, y donde la reacción se efectúa bien en una sola etapa, de manera que la cantidad total del componente alcohol sea presentado como mezcla y el poliisocianato sea agregado a la mezcla presentada, o de manera que, en el sentido de la reacción NCO/OH se presenten como mínimo 70 equivalentes-% del componente alcohol y se hace reaccionar con la cantidad total del poliisocianato, efectuándose a continuación la adición de la restante cantidad de alcohol al prepolímero, que, por lo pronto, contiene grupos isocianato libres, y donde en el caso mencionado en último lugar como mínimo 50 equivalentes-% de la cantidad total del componente alcohol polivalente ya se encuentra en la mezcla de alcohol presentada.

Objeto de la invención son los oligouretanos, que se obtienen según este procedimiento.

Objeto de la presente invención es, finalmente, también el empleo de los oligouretanos obtenibles según este procedimiento como poliisocianatos con grupos isocianato bloqueados en combinación con compuestos polihidroxílicos para la preparación de materiales sintéticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato.

Los oligouretanos obtenibles en el procedimiento de la presente invención presentan especialmente las siguientes

ventajas:

1. El contenido en poliisocianatos bloqueados de bajo peso molecular se ha reducido considerablemente en comparación con los poliisocianatos bloqueados de la publicación alemana 2 404 740, de manera que al cochurar las correspondientes lacas de cochuración ya no se aprecian pérdidas por cochuración dignas de mención.

2. Los productos del procedimiento de la presente invención representan como oligoureanos ya una etapa previa de los poliuretanos presentes en la laca endurecida, de manera que su empleo en lugar de los poliisocianatos bloqueados de bajo peso molecular del actual estado de la técnica tiene como consecuencia una formación de película considerablemente más rápida e igualada.

3. Como en los productos de procedimiento de la presente invención no se trata de compuestos químicos definidos, sino más bien de mezclas, presentan en comparación con los poliisocianatos bloqueados del estado de la técnica un margen de fusión o bien de plastificación considerablemente más favorable.

En la realización del procedimiento de la presente invención es esencial que se presente la cantidad total del componente alcohol, o como mínimo un 70 % del mismo, y el poliisocianatos de partida sea agregado a la mezcla de alcohol presentada, pudiéndose efectuar la adición tanto en forma continua, como también en porciones bajo intensa agitación. Sorprendentemente se ha descubierto que un trabajo a la inversa, es decir, una adición del componente alcohol al componente poliisocianato no conduce al resultado ventajoso según la presente invención (véase el ejemplo 2).

En la realización del procedimiento de la presente

invención se dimensiona la cantidad total de los reactantes, de manera que por grupo isocianato del poliisocianato de partida, correspondan 0,7 a 1,5, preferentemente 0,95 - 1,1 grupos hidroxilo del componente alcohol. Terminada la reacción según la presente invención es, naturalmente, posible la adición de ulterior alcohol (monovalente), ya que entonces éste asumiría sólo el papel de un disolvente, ya que se puede partir, por lo general de que también al emplear un exceso de isocianato dentro del margen indicado este reducido exceso de isocianato reacciona por las reacciones secundarias, tales como formación de, por ejemplo, carbodiimida, isocianurato, uretidiona o alofanato.

La cantidad de los alcoholes mono- o polivalentes en el componente alcohol se dimensiona, de manera que la cantidad total de grupos hidroxilo del componente alcohol se compongan en un 30 - 70, preferentemente un 40 - 60 % de grupos hidroxilo de uno o de varios alcoholes monovalentes y en un 70 - 30 %, preferentemente un 60 - 40 % de grupos hidroxilo de alcoholes polivalentes.

En caso de que en la realización del procedimiento de la presente invención no se presente la cantidad total del componente alcohol se deberá cuidar de que estén presentes en el componente alcohol presentado como mínimo 50 equivalentes-% del alcohol polivalente.

El procedimiento de la presente invención se realiza por lo general a temperaturas de 0 - 250°C, preferentemente 20 - 180°C. La reunión de los reactantes se puede efectuar aquí, por ejemplo, a temperatura ambiente efectuándose a continuación la reacción exotérmica, en caso dado bajo calentamiento simultáneo desde el exterior hasta 250°C, preferentemente

hasta 180°C, en especial hasta temperaturas que se encuentran entre 70 y 150°C. El final de la reacción de la presente invención se puede apreciar por la disminución de la formación de calor. Según una forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención se agregan primeramente a temperatura ambiente hasta 80°C, preferentemente 30 - 50°C, unos 40 - 60 % en peso del componente poliisocianato y, terminada la reacción exotérmica, a 70 - 150°C, preferentemente 90 - 120°C, los restantes 60 - 40 % en peso del componente poliisocianato, y la reacción se termina dentro de los márgenes de temperatura arriba indicados.

Poliisocianatos de partida adecuados para el procedimiento de la presente invención son especialmente los poliisocianatos, preferentemente los diisocianatos con grupos isocianato aromáticamente enlazados, tales como, por ejemplo, 1,3- y 1,4-fenildiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o 4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato o 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.

Poliisocianatos a emplear con especial preferencia son el 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno y las mezclas industriales compuestas de estos isómeros y 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

Alcoholes monovalentes adecuados para el procedimiento de la presente invención son aquéllos con grupos hidroxilo alifática, aralifática o cicloalifáticamente ligados. Los alcoholes monovalentes preferentes presentan un peso molecular

de 32 - 250. Ejemplos son los alcanoles, tales como metanol, etanol, n-propanol, n-octanol, los aralcanoles, tales como, por ejemplo, alcohol bencílico ó 2-fenil-etanol y los cicloalcanoles, tales como, por ejemplo, ciclopentanol o ciclohexanol. Asimismo son bien adecuados los alcanoles, que llevan grupos éter, tales como, por ejemplo, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, dietilenglicolmonometiléter o dietilenglicolmonoetiléter.

Alcoholes polivalentes adecuados para el procedimiento de la presente invención son los alcoholes polivalentes arbitrarios con grupos hidroxilo alifática o cicloalifáticamente enlazados. Con preferencia se emplean los dioles y/o trioles con grupos hidroxilo enlazados del margen de peso molecular 60 - 250.

Alcoholes polivalentes adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,2-butandiol, 1,2-pentandiol, 1,6-hexandiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, los polietilenglicoles con hasta 50 unidades de óxido etilénico, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, glicerina, hexantriol, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritrita, 4,4'-bis-(2-hidroxietyl)-difenilpropano-2,2, quinita, maleinato de bis-etilenglicol, adipato de bis-etilenglicol, bencenodicarboxilato de bis-etilenglicol.

El empleo o bien la utilización simultánea de polioles de alto peso molecular, por ejemplo, con el margen de peso molecular entre 250 - 2000 es, asimismo posible, pero, sin embargo, no es preferente. Tales compuestos son, por ejemplo, los conocidos polihidroxi poliésteres, tal y como se obtienen de ácidos dicarboxílicos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido adípico con cantidades

en exceso en dioles de la clase mencionada, donde, naturalmente, también es posible el empleo simultáneo de componentes trifuncionales para alcanzar un grado de ramificación, en caso dado deseado. Compuestos de éstos adecuados son también los polihidroxipoliéteres en sí conocidos, tal y como se obtienen por alcoxilación de moléculas de partida de bajo peso molecular, por ejemplo, los polioles de bajo peso molecular arriba mencionados como ejemplo, o también agua o aminas que llevan como mínimo dos átomos de hidrógeno activo.

En la realización del procedimiento de la presente invención se pueden emplear, naturalmente, también las mezclas de los alcoholes monovalentes o mezclas de los alcoholes polivalentes mencionados.

En la realización del procedimiento de la presente invención se pueden emplear simultáneamente como diluyentes o bien agentes facilitadores de la fluidez aditivos indiferentes, es decir, que no participen en la reacción bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de éstos son difenilo, difeniléter, dibencilcetona, naftalina,  $\epsilon$ -caprolactona,  $\gamma$ -butirolactona o también  $\epsilon$ -caprolactama, que presenta con respecto a los grupos isocianato una reactividad mucho más reducida que los alcoholes empleados y, por lo tanto, se puede considerar como componente indiferente. Naturalmente también es posible el empleo simultáneo de los disolventes de lacas usuales.

Los oligouretanos obtenidos en el procedimiento de la presente invención se pueden combinar y elaborar a temperaturas de unos  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta  $250^{\circ}\text{C}$ , preferentemente a  $20^{\circ}\text{C}$  hasta  $180^{\circ}\text{C}$  con compuestos con grupos reactivos respecto a los isocianatos. Reactantes adecuados son especialmente los compuestos que llevan grupos hidroxilo conocidos en la química de los

poliuretanos. Ejemplos son: polihidroxipoliésteres de alto peso molecular, es decir, que presentan un peso molecular, de, por ejemplo, 250 - 2000, de la clase conocida en la química de los poliuretanos, tal y como se obtienen preferentemente de ácidos dicarboxílicos, tales como ácidos bencenodicarboxílicos, ácido hexahidroftálico o ácido adípico con cantidades en exceso de dioles de la clase arriba mencionada como ejemplo, siendo naturalmente posible también el empleo simultáneo de componentes trifuncionales para lograr un grado de ramificación en caso dado deseado, los polihidroxipoliuretanos del margen de peso molecular mencionado, tal y como se obtienen, por ejemplo, de los diisocianatos arriba mencionados y cantidades en exceso de los polioles de bajo peso molecular mencionados, preferentemente dioles y trioles, los polihidroxipoliésteres del margen de peso molecular indicado de la clase en sí conocida en la química de los poliuretanos, tal y como se obtienen por alcoxilación de moléculas de partida de bajo peso molecular, por ejemplo, los polioles de bajo peso molecular arriba mencionados como ejemplo, o también agua, o también aminas que lleven dos átomos de hidrógeno activos. También los compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular arriba mencionados son adecuados como reactantes para los oligouretanos.

Mediante selección del peso molecular de los compuestos polihidroxílicos a emplear se pueden, finalmente, variar las propiedades macroscópicas en forma sencilla de las estructuras laminares que se forman finalmente en el procedimiento de la presente invención. Así conduce, por lo general, el empleo de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular a recubrimientos blandos, el empleo de compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular a recubrimientos más duros.

Además de los compuestos polihidroxicos mencionados entran en consideración en el empleo según la presente invención como reactantes para los poliisocianatos bloqueados también, por ejemplo, los epóxidos que llevan grupos hidroxilo, los ésteres de imida, las hidantoínas, los acrilatos, los hidroxuretanos y similares.

En el empleo según la presente invención de los oliguretanos obtenibles según la presente invención en combinación con reactantes, que lleven preferentemente grupos hidroxilo para la preparación de lacas de cochuración, se dimensionan por lo general las proporciones cuantitativas de los reactantes, de manera que en la mezcla de reacción correspondan por un grupo isocianato bloqueado con un alcohol monovalente, en posición final del oliguretano, 0,1 a 2, preferentemente 0,5 a 1,2 grupos hidroxilo del reactante. Al emplear un exceso de grupos isocianato en posición final, bloqueados con alcoholes monovalentes, se forma en el empleo según la presente invención de los oliguretanos bajo las condiciones de cochuración grupos isocianato adicionales, que pueden reaccionar, por ejemplo, con los átomos de hidrógeno activo de los enlaces uretano bajo reticulación del poliuretano formado. Esto conduce frecuentemente a un aumento, en caso dado deseado, de la dureza de las estructuras laminares obtenidas según el procedimiento de la presente invención. El empleo de cantidades en exceso de compuestos hidroxilo conduce a un aumento, en caso dado deseado, de la flexibilidad de las estructuras laminares obtenidas según el procedimiento de la presente invención. Después de la aplicación, que en principio se puede realizar según todos los métodos de la técnica de las lacas, tales como inmersión, pulverización, aplicación a brocha, se exponen los

sustratos recubiertos a temperaturas más altas, preferentemente en hornos de cochuración para realizar la reticulación final del recubrimiento. Las temperaturas del horno se encuentran por lo general entre 180 y 700, preferentemente entre 5 250 y 500°C. Se forman así estructuras laminares estables a la temperatura, así como altamente resistentes a los agentes químicos y físicos.

Por regla general, la temperatura existente en el horno de cochuración es suficiente para la desestabilización y, por lo tanto, para la realización de la reacción de reticulación. Esta se puede, sin embargo, aumentar mediante adición de catalizadores conocidos para la reacción de reticulación de poliuretanos. 10

Ejemplos de catalizadores a emplear según la presente invención se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, en las páginas 96 a 102, así como en High Polymers, volumen XVI, parte I, (Polyurethanes-Chemistry), editado por Saunders und Frisch, Interscience Publishers, New York 1962 20 en las páginas 129 a 217.

Sorprendentemente dió el empleo de catalizadores organometálicos, preferentemente orgánicos del estaño y del zinc, un considerable aumento de la velocidad de regeneración o bien de condensación, de los grupos isocianato, con lo que se pudo acortar el tiempo de reacción o bien reducir considerablemente la temperatura de condensación y cochuración manteniendo el mismo tiempo. Esto es de gran importancia, por ejemplo, para un endurecimiento total en las máquinas de lacados de alambre de trabajo muy rápido. 25

Al emplear estos catalizadores se puede influenciar 30

en casos individuales el margen entre la temperatura de fusión y desbloqueo o bien de condensación, puede resultar muy estrecho, y, con ello, perjudicarse la seguridad de elaboración necesaria.

5 Otros catalizadores adecuados son, por ejemplo:

1. Los compuestos hidroxílicos aromáticos y las bases fenólicas de Mannich (véase la solicitud de patente alemana 2 325 927), por ejemplo, fenol, cresoles isómeros, etilfenoles, xilenos, clorofenoles, metoxifenoles, nitrofenoles, tiofenoles, 10 resorcinol y 2-(dimetilaminometil)-fenol, 2-(diethylaminometil)-4-isononilfenol.

Los compuestos hidroxílicos aromáticos se pueden emplear bien como tales o en forma de poliisocianatos bloqueados con ellos, representando los catalizadores mencionados bajo 15 2.-5 catalizadores latentes, que sólo se liberan a temperaturas más altas.

2. Sales amónicas cuaternarias de bases de Mannich (véase patente US 2950.262), tal como cloruro de 2-(trimetilamoniummetil)-ciclohexanona.

20 3. Sales amónicas terciarias de ácidos orgánicos, tales como tricloroacetato de trietilamonium, oxalato de bis-trimetilamonium, acetato de N-etilmorfolinium, propionato de N,N-dimetilbencilamonium, diacetato de trietilendiamonium, succinato de bis-dimetiletanolamonium.

25 4. Amidinas cíclicas o bien bicíclicas tal como 2,3-N-dimetiltetrahidro-<sup>1</sup>Δ-pirimidina.

5. Compuestos organometálicos, especialmente del plomo y/o estaño. Compuestos orgánicos del plomo adecuados (véase patente US 3 474 075) son, preferentemente, plomo tetrafenílico,

plomo tetraetílico, diacetato de plomo difenílico, diplomo hexafenílico.

5                   Compuestos de estaño adecuados (véase publicación alemana DAS 1 272 532 o bien patente US 3 523 103) son tetra-  
n-butil-1,3-diacetoxi-diestannoxano, diestaño hexafenílico,  
diestaño hexa-n-butílico.

10                   Los catalizadores se emplean, por regla general en una cantidad entre 0,01 a 5,0 % en peso, preferentemente 0,1 a 1,0 % en peso, referido a los compuestos isocianato bloqueados. Aditivos superiores no aportan ventajas apreciables. A veces es, sin embargo, ventajoso mezclar la fusión sólo directamente antes de la aplicación con los catalizadores.

15                   Naturalmente, se pueden emplear simultáneamente los aditivos usuales en la técnica de las lacas, tales como, por ejemplo, pigmentos y materiales de carga. El empleo según la presente invención de los oligoureanos obtenibles por el procedimiento de la presente invención en combinación con compuestos polihidroxílicos en la preparación de lacas de co-  
20                   churación permite especialmente la obtención de revestimientos estables a la temperatura sobre metales, cerámicas, fibras o tejidos de vidrio. Un terreno de aplicación preferente para el empleo según la presente invención es la preparación de lacados para alambres, que se realizan por el procedimiento conocido de inmersión, salida por rodillos o filtros de succión.  
25                   Debido a las excelentes propiedades eléctricas y mecánicas de las estructuras laminares, que se forman, el procedimiento de la presente invención es también especialmente adecuado para la preparación de tejidos aislantes o también para la impregnación de motores eléctricos.

30                   Por ejemplo, al emplear simultáneamente agentes de

separación adecuados se puede lograr que entre el sustrato recubierto y la película presente después del endurecimiento no exista adhesión alguna.

5 Según este principio se pueden preparar también láminas bajo el empleo según la presente invención de los oligouretanos obtenibles según la presente invención.

10 La invención se explica a continuación con más detalle a base de ejemplos de ejecución. El contenido en grupos NCO latentes indicado en los ejemplos se calcula en % de NCO, es decir, se indica como NCO.

#### Ejemplo 1

15 En un aparato dotado de mecanismo agitador, termómetro, refrigerador de reflujo, embudo goteador, entrada para gas inerte ( $N_2$ ), así como envolvente calefactor, se le agregan al producto presentado bajo  $N_2$  homogenizado y desgasificado a  $60^\circ C$  bajo unos 200 Torr compuesto de 1242 g de alcohol bencílico, 384 g de tripropilenglicol, 268 g de trimetilolpropano, bajo intensa agitación y calentando en forma continua de  $20^\circ C$  a  $185^\circ C$  en el transcurso de como máximo 1/4 de hora  
20 en forma continua 1792 g de toluilendiisocianato (proporción de isómeros 2,4:2,6 = 80:20).

25 A continuación se agita durante unas 2 horas a 160- $175^\circ C$ , la fusión de  $160^\circ C$  se desgasifica brevemente en vacío bajo 200 Torr y se vierte directamente sobre bandas de refrigeración o chapas. El contenido residual de NCO de la fusión enfriada se encuentra por debajo de un 0,1 % en peso.

Contenido en grupos latentes en posición final:  
12,1 % en peso de NCO; viscosidad a  $150^\circ C$ : 1206 cP.

600 g de este oligouretano se elaboran con 200 g de un poliéster de 2 moles de anhídrido de ácido ftálico, 2 moles de trimetilolpropano y 1,5 moles de etilenglicol y un contenido en hidroxilo de un 12 % en peso, 100 g de un producto de adición de 1 mol de hexandiol-1,6, 0,7 moles de trimetilolpropano, 1,8 % en peso de  $\epsilon$ -caprolactama y 1,3 moles de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 2,4:2,6 = 80:20) con un contenido en hidroxilo de un 6 % en peso y 100 g de un poliéster de 1,6 moles de éster de ácido tereftálico, 1,2 moles de etilenglicol y 0,8 moles de glicerina con un 6 % en peso de grupos hidroxilo así como 0,1 % en peso de octoato de zinc en una mezcla que sirve como disolvente de partes iguales de dietilenglicol-monometiléter, dietilenglicol-monoetiléter y dietilenglicol-monobutiléter a una solución al 45 %.

Con esta solución se laca por el procedimiento de inmersión un alambre de cobre de 0,7 mm de diámetro en una máquina de lacado de alambres vertical en 5 pasadas a un aumento del diámetro de 50  $\mu$ m. El espesor de la película se gradúa mediante rascadores de fieltro. La capa de laca se cochura después de cada pasada individual. La longitud del horno asciende a 4 m, la temperatura del horno a 400°C y la velocidad de pasada a 12 m/min.

El aislamiento del alambre aislado así obtenido tiene una temperatura de plastificación de unos 230°C, una resistencia al shock térmico (diámetro propio) de unos 180°C, así como buena flexibilidad y resistencia a la abrasión. En un baño de estaño calentado a 350°C se puede estañar el alambre en unos 3 segundos.

Ejemplo 2

Empleando el aparato mencionado en el ejemplo 1, así como en analogía a la técnica de procedimiento allí descrita se hacen reaccionar entre sí bajo las mismas condiciones de temperatura los siguientes reactantes:

821 g de alcohol bencílico  
600 g de trimetilolpropano  
2625 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

El oligouretano así obtenido tiene un contenido de un 7,9 % en peso de grupos isocianato latentes en posición final (calculado como NCO), una viscosidad a 200°C de 342 cP, así como ningunos grupos isocianato libres. El producto es adecuado, en combinación con los reactantes usuales, para el empleo según la presente invención.

En un segundo ensayo se presentó, por lo demás bajo las mismas condiciones, el componente isocianato y bajo agitación se agregó en forma continua en el transcurso de 1/2 hora la mezcla de alcohol, compuesta de alcohol bencílico y trimetilolpropano. Se observó aquí que se forma un producto de reacción gelatinado, que es totalmente inadecuado para el empleo según la presente invención.

Ejemplo 3

En un recipiente de reacción conteniendo la mezcla de reacción homogenizada y desgasificada a 70°C bajo 200 Torr de 702 g de alcohol bencílico, 650 g de 2-etil-n-hexanol-1, 134 g de dipropilenglicol, 216 g de 1,3-bis-hidroxi-etil-5,5-dimetilhidantoína, 82 g de glicerina se introducen a partir de 40°C bajo intensa agitación 957 g de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 2,4:2,6 = 80:20). Debido al efecto de

reacción exotérmico sube la temperatura de la mezcla a unos 100 - 120°C. A continuación se reacciona a partir de 120°C con 1250 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (exotérmicamente hasta unos 140 - 160°C), se agita a continuación a 140 - 175°C  
5 con 82 g de glicerina y se sigue agitando durante unas 2 horas a 160 - 175°C.

La fusión de unos 160°C de calor se desgasifica brevemente en vacío y se aplica sobre bandas o chapas. El contenido residual en NCO de la fusión, así como la del producto enfriado se encuentra en todos los casos por debajo de un 0,1 %  
10 en peso. El contenido en grupos NCO latentes asciende a 11,3 % en peso de NCO, la viscosidad a 150°C a 2050 cP.

#### Ejemplo 4

En un aparato según el ejemplo 1 se mezcla la mezcla presentada y correspondientemente tratada previamente  
15 de 444 g de n-butanol, 270 g de etilenglicol-monoetiléter, 174 g de alcohol alílico, 429 g de trimetilolpropano, 167 g de difeniléter, a temperatura ambiente directamente bajo intensa agitación con la mezcla homogénea de 609 g de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 2,4:2,6 = 80:20) y 1750 g de  
20 4,4'-diisocianatodifenilmetano. La mezcla alcanza en el transcurso de 10 minutos unos 175 - 190°C. A continuación se agita durante unas 3 horas a 175 - 190°C, la fusión de 160°C de calor se desgasifica a unos 300 Torr y se traslada al molde indicado. El contenido residual de NCO es inferior a un 0,1 %  
25 en peso, el contenido en NCO latente en posición final asciende a 13,0 % en peso de NCO, la viscosidad a 150°C es de 1580 cP.

Ejemplo 5

En un aparato provisto de agitador según el ejemplo 1 se introducen 1320 g de dietilenglicol-monometiléter, 442 g de trimetilolpropano, 27 g de etilenglicol y se trata como anteriormente descrito y se mezcla primeramente a partir de unos 80°C - 180°C bajo intensa agitación con 2550 g de 4,4'-diisocianato-difenilmetano, así como una vez cesado el efecto de reacción exotérmico a unos 160°C con 173 g de ε-caprolactama.

La fusión agitada ulteriormente, desgasificada y enfriada en la forma usual tiene un contenido en NCO residual inferior a un 0,1 % en peso, un contenido en NCO latente en posición final de un 10,2 % en peso de NCO, así como una viscosidad a 150°C de 2100 cP.

Ejemplo 6

Productos de reacción de isocianato líquidos se obtienen en el aparato provisto de agitador conocido según el ejemplo 1 si la mezcla desgasificada en la forma usual de 756 g de alcohol bencílico, 804 g de dietilenglicol-monoetiléter, 375 g de trimetilolpropano, 1760 g de dietilenglicol-dimetiléter se mezcla primeramente a partir de 30°C bajo intensa agitación con 1044 g de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 2,4:2,6 = 80:20) y después del efecto de reacción exotérmico a partir de 90°C se agregan bajo intensa agitación 1125 g de 4,4'-diisocianato-difenilmetano. La mezcla agitada durante unas 2 horas a 120 - 140°C tiene un contenido residual en NCO inferior a 0,1 % en peso, un contenido en NCO en posición final latente de un 12,9 % en peso de NCO, así como una viscosidad a 150°C de 100 cP.

Ejemplo 7

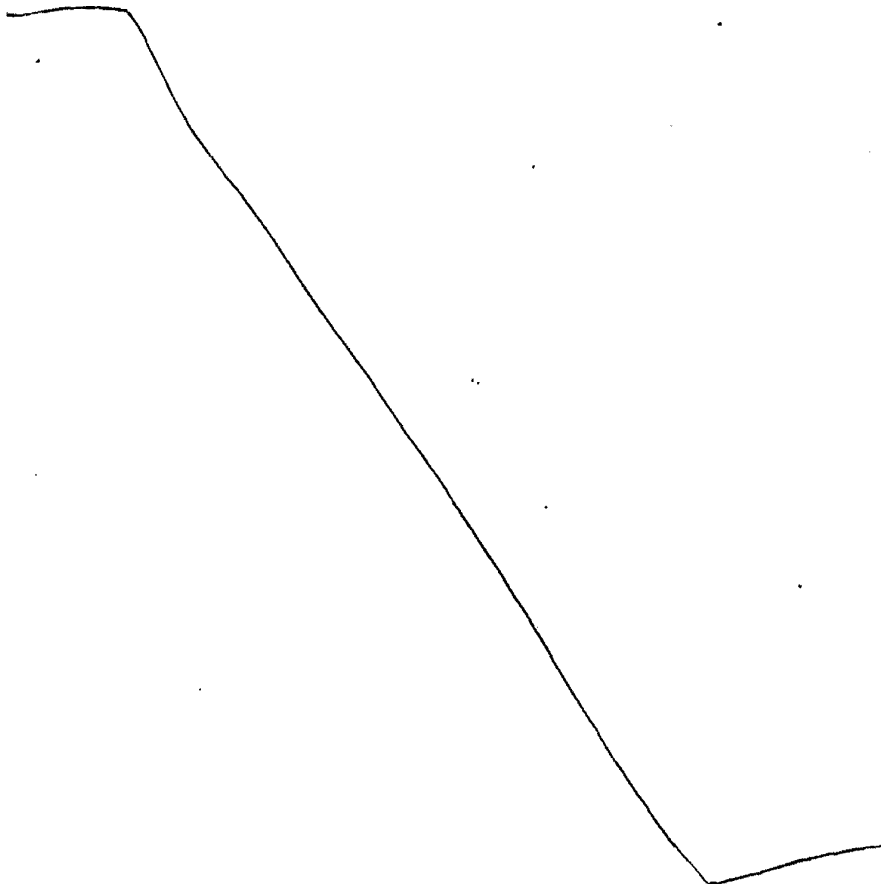
En una variante al ejemplo 6 se introduce en el aparato descrito en el ejemplo 1 la combinación desgasificada de 936 g de dietilenglicol-monometiléter, 405 g de etilglicol, 5 336 g de trimetilolpropano y 100 g de butandiol-1,3 y 152 g de  $\epsilon$ -caprolactama, se mezcla bajo intensa agitación a partir de 35 - 120°C en el transcurso de 20 minutos con 1050 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y después se agita intensamente a partir de 80 - 175°C en el transcurso de 15 minutos con 10 1500 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

A continuación se mezcla la fusión a unos 170 - 135°C con 2330 g de alcohol bencílico (disolvente) y se sigue agitando durante unas 3 horas a 120 - 140°C. El producto de reacción de isocianato líquido tiene, por ejemplo, a temperatura ambiente un contenido residual en NCO inferior a un 15 0,1 % en peso, un contenido en NCO latente de un 9,5 % en peso, así como una viscosidad a 150°C de 107 cP. 600 g del poliisocianato líquido según el ejemplo 7 se mezclan a 50 - 70°C directamente con 200 g de un poliéster de 2 moles de 20 anhídrido de ácido ftálico, 2 moles de trimetilolpropano y 1,5 moles de etilenglicol con un contenido en hidroxilo de un 12 % en peso a una mezcla homogénea. Para el lacado de alambre se diluye ésta con una mezcla de partes iguales de dietilenglicol-dimetiléter, dietilenglicol-dietiléter y etilenglicol-25 monometiléter a un 40 % en peso y se mezcla con 0,5 % en peso de octoato de zinc.

En el recubrimiento de un cable de alambre de 0,1 mm de espesor se logra a una temperatura de horno de 500/550°C por el procedimiento de inmersión empleando un rascador de 30 fieltro en 6 pasadas una velocidad de extracción de hasta

300 m/min con un aumento del diámetro de 12 - 15  $\mu$ m. Los alambres aislados con laca así preparados presentan un índice de defectos inferior a 1 por 10 m y se pueden estañar en un baño de estaño calentado a 330°C en el transcurso de 2 segundos. Su elasticidad de alargamiento se encuentra en aproximadamente un 300 % por encima de alambres lacados soldables comparables.

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

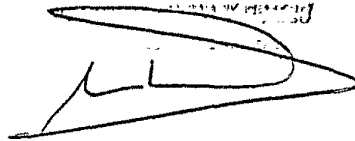
1.- Procedimiento para la obtención de oligouretanos con grupos isocianato en posición final bloqueados por alcohol, aralcanol y/o cicloalcanol, por reacción de poliisocianatos aromáticos con alcoholes mono- y polivalentes con grupos hidroxilo alifática y/o cicloalifáticamente ligados, caracterizado porque poliisocianatos aromáticos se hacen reaccionar con una cantidad en el sentido de la reacción NCO/OH de 0,7 - 1,5 veces el equivalente de alcoholes mono- y polivalentes con grupos hidroxilo alifática y/o cicloalifáticamente ligados, dimensionándose la proporción cuantitativa de los alcoholes mono- o bien polivalentes, de manera que la cantidad total de los grupos hidroxilo alcohólicos presentes se compongan en un 30 - 70 % de grupos hidroxilo de uno o varios alcoholes monovalentes y en un 70 - 30 % de grupos hidroxilo de uno o varios alcoholes polivalentes, efectuándose la reacción bien en una sola etapa, de manera que la cantidad total del componente alcohol sea presentada como mezcla y el poliisocianato se agregue a la mezcla presentada, o de manera que en el sentido de la reacción NCO/OH se presenten como mínimo 70 equivalentes-% del componente alcohol y se haga reaccionar con la cantidad total del poliisocianato, efectuándose a continuación la adición de la restante cantidad de alcohol al prepolímero obtenido primeramente y que lleva grupos isocianato libre y donde en este último de los casos como mínimo 50 equivalentes-% de la cantidad total del componente alcohol polivalente ya se encuentra en la mezcla de alcohol presentada.

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

ME

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 16 MAR 1977  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. E.', written over a faint, illegible stamp.

*M/E*