



461680

18	ES	11	NUMERO	19	A1
		21	401080		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			17 AGO. 1977		

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

6 NOV. 1978

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 26. 37 115.3	18.8.76		Rep. Federal Alemana.

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

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANUREAS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Eberhard König., Josef Pedain., Karl Arnold Weber., Manfred Hajek

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento, pobre en disolventes, para la obtención de poliuretánúreas que se pueden emplear para lacados, recubrimientos y revestimientos de estructuras laminares, así como para la obtención de láminas.

Las poliuretánúreas se obtienen, por lo general, por reacción de un prepolímero conteniendo grupos NCO con poliaminas. Las poliuretánúreas son de considerable importancia industrial y tienen una amplia aplicación, por ejemplo, para recubrimientos, láminas, revestimientos e impregnaciones, así como en el terreno de los elastómeros.

Para dominar, o bien regular, la reacción exotérmica de las poliaminas con los poliisocianatos se emplean, según el actual estado de la técnica, distintos métodos. Así se emplean frecuentemente, por ejemplo, poliaminas que debido a su naturaleza son menos reactivas con respecto a los poliisocianatos. Son éstas, ante todo, poliaminas aromáticas cuya reactividad está reducida por sustituyentes atraedores de electrones en el núcleo aromático. Tales poliaminas aromáticas se pueden mezclar homogéneamente, en máquinas adecuadas, con prepolímeros que contienen grupos NCO. Las mezclas se mantienen líquidas un tiempo suficientemente largo para poder ser coladas, inyectadas o aplicadas a rasqueta.

Las poliaminas aromáticas presentan, sin embargo, distintas desventajas. Son, en parte, fisiológicamente incompatibles,

amarillean al aire y bajo la luz y, por lo tanto, no son adecuadas para la preparación de recubrimientos y lacas estables a la luz.

5 Las diaminas alifáticas y cicloalifáticas que no presentan estas dificultades no se han podido reaccionar hasta ahora en forma satisfactoria a poliuretánúreas. Según el actual estado de la técnica, la obtención de poliuretánúreas con poliaminas alifáticas solo es posible en fase diluida, por ejemplo, en un gran exceso de disolvente. Solo en una segunda etapa se
10 puede elaborar la poliuretánúrea, por ejemplo, a un recubrimiento, donde el disolvente se evapora bajo gasto de energía y que, por razones ecológicas y económicas, ha de ser recuperado.

Un procedimiento de recubrimiento reactivo, tal como con poliaminas aromáticas y poliisocianatos, en el que después de
15 la mezcla de los componentes sobre el sustrato se forma la poliúrea, no es posible con poliaminas alifáticas o cicloalifáticas según el actual estado de la técnica, debido a la alta reactividad de estas aminas. Por esta razón ya se ha intentado reducir la reactividad de las diaminas alifáticas y cicloalifáticas
20 mediante el bloqueo de los grupos amino. En lugar de las aminas libres se emplean así, por ejemplo, sus grupos de reacción con aldehidos y cetonas, es decir, la reacción se realiza con bisaldiminas o bien bis-cetiminas. Lacas a base de esto se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 325 824.
25 Según las enseñanzas de esta publicación se producen las bis-

aldiminas, empleadas como agentes endurecedores, por eliminación destilativa del agua de reacción formada en la reacción de una poliamina con un aldehído.

Otro método para la obtención de los compuestos de cetimina, empleados como componentes endurecedores, tal y como se describen en las publicaciones alemanas DOS 1 694 356 y 2 037 458, consiste en retirar el agua de reacción mediante un agente secador no reactivo, por ejemplo, un tamiz molecular.

De tales diaminas bloqueadas se pueden obtener recubrimientos y lacas con buenas propiedades. El procedimiento, sin embargo, no resulta totalmente satisfactorio industrialmente, y esto debido a las razones siguientes:

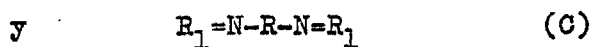
Para la formación de la poliuretánúrea polímera se han de formar de las bis-aldiminas y de las bis-cetiminas de nuevo diaminas. Para ello se necesita agua, la cual es recogida de las proximidades de la película, por ejemplo, de la humedad del aire. Las propiedades de tales lacas y recubrimientos dependen por lo tanto en gran escala del contenido de humedad del aire. Como este naturalmente puede ser muy variable, se presentan frecuentemente dificultades en la reproducción. Además, la humedad penetra desde arriba en la película, por lo que solamente la capa superior se endurece con rapidez suficiente, mientras la capa inferior, bajo circunstancias, solo endurece después de transcurridos días, lo que, en películas algo gruesas, conduce a que la poliuretánúrea sea inhomogénea en sí misma y los mate

riales reciban solo después de un largo periodo de tiempo su
resistencia definitiva. Por esta razón tampoco es posible pro-
ducir recubrimientos de poliuretánúrea en un proceso reactivo
de tales endurecedores de bis-cetimina y prepolímeros de NCO
5 en las modernas máquinas de recubrir. Después de la mezcla y
pulverizado de los componentes reactantes sobre el sustrato
pasa el recubrimiento a través de un canal de secado en cuyo
extremo han de estar endurecidos y ser apilables. Durante el
breve tiempo de residencia de aproximadamente como máximo 6
10 minutos en la máquina los recubrimientos, sin embargo, no endure-
cen bajo las condiciones de procedimiento usuales.

Se ha descubierto ahora que se pueden evitar estas difi-
cultades y obtener poliuretánúreas en un procedimiento más po-
bre en disolventes, que han endurecido después de breve tiem-
15 po, si los pre-polímeros de NCO en una fase pobre en disolven-
te se mezclan con agua y diaminas alifáticas, cicloalifáticas
o aralifáticas, en las cuales los grupos NH_2 están parcialmente
bloqueados. Mediante esta medida se obtiene sorprendentemente
la posibilidad de regular, en dependencia de la cantidad de
20 agua que se emplea en cada caso, en forma arbitraria la velo-
cidad de endurecimiento de las películas de recubrimientos y
las lacas, para adaptarla a las condiciones en cada caso.
Aquí resulta ante todo inesperado que, a pesar del exceso de
agua esencialmente no se forme ninguna reacción entre el agua
25 y el isocianato y no se formen recubrimientos que por el desarro

llo de CO_2 queden burbujeadas o espumadas.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento, en caso dado de varias etapas, para la obtención de poliuretánúreas de un prepolímero conteniendo grupos NCO y de una mezcla endurecedora, conteniendo grupos amino, en presencia de agua, así como, en caso dado, en presencia de disolventes, que se caracteriza porque la mezcla endurecedora se compone de compuestos de las fórmulas generales



donde R significa un resto divalente alifático, cicloalifático o aralifático con 2 a 18 átomos de carbono, que también puede contener las agrupaciones -O- ó $\begin{matrix} -\text{N}- \\ | \\ \text{X} \end{matrix}$ (X = H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$) y

R₁ significa un resto alifático o cicloalifático, tal y como se forma por eliminación del oxígeno de una cetona o aldehído con 2 a 8, preferentemente 3 a 6 átomos de carbono, debiéndose mantener las proporciones molares

$$\frac{\text{A}}{\text{B} + \text{C}} = 1:20 \text{ hasta } 1:3, \text{ preferentemente } 1:10 \text{ hasta } 1:5,$$

$$\frac{\text{B}}{\text{C}} = 1:2 \text{ hasta } 2:1, \text{ preferentemente } 1:1,5 \text{ hasta } 1,5:1, \text{ así como}$$

$$\frac{\text{A} + \text{B} + \text{C}}{\text{H}_2\text{O}} = 1:1,4 \text{ hasta } 1:20, \text{ preferentemente } 1:1,4 \text{ hasta } 1:10.$$

Una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención consiste en hacer reaccionar la mezcla endurecedora con el prepolímero conteniendo grupos NCO en varias etapas (preferentemente 2). Para ello se hace reaccionar la

5 mezcla endurecedora (en presencia de agua, así como, en caso de, de disolventes orgánicos) primeramente sólo con una parte del prepolímero de isocianato; en una segunda etapa se realiza entonces la reacción definitiva con el resto del prepolímero de NCO. Preferentemente se hace reaccionar en esta variante del

10 procedimiento de la presente invención, en la primera etapa, con la mezcla endurecedora tanto prepolímero de NCO de manera que en la segunda etapa estén presentes cantidades en volumen aproximadamente iguales de ambos reactantes (prepolímero de NCO o bien prepolímero aminofuncional). De esta manera se facilita,

15 por una parte, la mezcla de ambos componentes y, por otra parte se pueden variar las propiedades físicas de la mezcla endurecedora (por ejemplo, en el sentido de una mayor viscosidad o de un mayor contenido en sólidos), sin que se modifiquen esencialmente las propiedades químicas, por ejemplo, la velocidad

20 de endurecimiento con relación a los prepolimeros de NCO. Para la sintetización de los prepolímeros de NCO, a emplear según la presente invención, entran en consideración los poliisocianatos que tienen una funcionalidad de NCO en promedio de como mínimo 1,8. Son estos poliisocianatos alifáticos, aromáticos

25 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-1,5-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 describen en la patente alemana 1.092.007 (Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US

3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan grupos 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 ó 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 y los poliisocianatos que contienen restos de ácido graso polímero según la patente US 3.455.883.

Asimismo es posible emplear los residuos de destila-

ción 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.

Según la presente invención tienen preferencia el 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, el perhidro-4,4'-difenilmetan-diisocianato así como los tolulendiisocianatos isómeros.

Como reactante para los poliisocianatos mencionados para la obtención de los prepolímeros de NCO entran en consideración los compuestos polihidroxílicos que llevan 2 a 8 grupos hidroxilo y tienen un peso molecular de 800 a 10.000 preferentemente 1000 hasta 6000, por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos y poliésteramidas que llevan por regla general 2 a 8, preferentemente sin embargo 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres, que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pue-

den emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos policarboxílicos ó los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores ó sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o estar insaturados.

Como ejemplos de los mismos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entrán 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), trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol,

polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

También los poliésteres que llevan como mínimo dos, por regla general dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase en si conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epoclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliésteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 176 358 y 1 064 938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliésteres que llevan principalmente (hasta un 90 % en peso, referido a los grupos OH

existentes en el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo son adecuados 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), al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.

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

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

Como policarbonatos, que llevan grupos hidroxilo, entran en consideración aquellos de clase en si conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, difenil-

carbonato o fosgeno.

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

También se pueden emplear los compuestos polihidro-
xílicos que ya contienen grupos uretano ó úrea, así como los polioles naturales, en caso de modificados, tales como ácido de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden emplear los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

Representantes de estos compuestos a emplear según la presente invención son, por ejemplo, los descritos en High Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Londres, Tomo I, 1962, páginas 32 - 42 y páginas 44 - 54 y Tomo II, 1964, páginas 5 - 6 y 198 - 199, así como en Kunststoff-Handbuch, Tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Naturalmente se pueden emplear las mezclas de los compuestos arriba mencionados con como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un

peso molecular de 400 - 10.000, por ejemplo, las mezclas de poliéteres y poliésteres.

Según la presente invención se pueden emplear también compuestos polihidroxílicos en los cuales están contenidos, productos de poliadición ó bien policondensados de alto peso molecular en forma finamente dispersa o disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen si se desarrollan reacciones de poliadición (por ejemplo, reacciones entre poliisocianatos y compuestos aminofuncionales) ó bien reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formaldehído y fenoles y/o aminas) directamente in situ en los compuestos que llevan grupos hidroxilo arriba mencionados. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 168 075, 1 260 142, así como DOS 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833 y 2 550 862. Pero también es posible, según la patente US 3 896 413 ó bien la publicación alemana DOS 2 550 860, mezclar una dispersión polímera acuosa terminada con un compuesto polihidroxílico y retirar a continuación el agua de la mezcla.

Al emplear compuestos polihidroxílicos modificados de la clase arriba mencionada como componentes de partida en el procedimiento de poliadición de poliisocianato se forman en muchos casos materiales sintéticos de poliuretano con propiedades mecánicas considerablemente mejoradas.

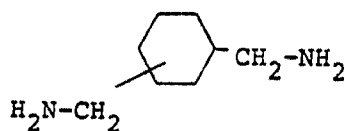
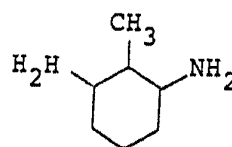
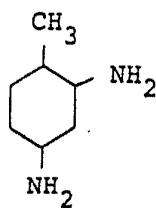
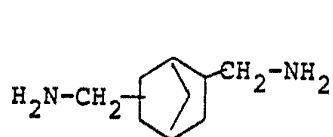
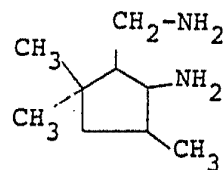
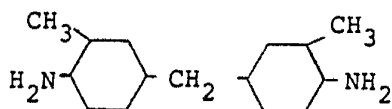
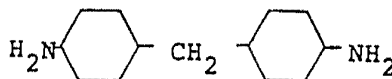
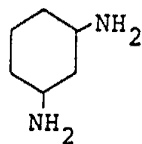
En la preparación de los prepolímeros de NCO se pueden emplear, en caso dado, simultáneamente también polioles de bajo peso molecular, con un peso molecular de menos de 300, tal y como son en si conocidos como agentes prolongadores de cadena. En relación con esto tienen preferencia el etandiol, butandiol-1,4 y trimetilolpropano. Además entran en consideración, por ejemplo, propanol-1,3 y -1,2, butandiol-1,3, -1,4 y -2,3, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, bishidroxietilhidroquinona, glicerina y N-metilhidroxietilamina,

La obtención de los prepolímeros de NCO se realiza, en forma en si conocida, haciendo reaccionar en forma adecuada compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular y en caso dado prolongadores de cadena con poliisocianato en exceso. Aquí se selecciona una proporción NCO/OH de 1,2 hasta 6,0, preferentemente de 1,6 hasta 3,0.

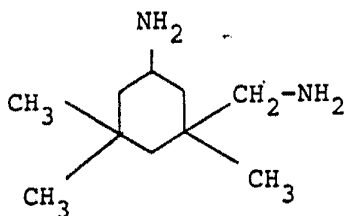
Las mezclas endurecedoras a emplear según la presente invención se basan en poliaminas que contienen como mínimo 2 grupos NH_2 alifáticamente enlazados. Tales aminas son, por ejemplo, etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, propilendiamina, la mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, bis-(2-amino-etil)-amina y metil-bis-(3-amino-propil)-amina.

Según la presente invención tienen preferencia las diaminas cicloalifáticas.

Como ejemplo sean mencionados los compuestos siguientes:



Tiene especial preferencia:



En el procedimiento de la presente invención no se emplean las aminas puras sino las mezclas de estas aminas con las correspondientes aldiminas o bien cetiminas y agua. La preparación de estas mezclas se efectúa, por ejemplo, de la manera siguiente: En forma en si conocida se preparan de las 5 diaminas y cetona o bien aldehído, en exceso, por calentamiento, la bis-cetimina o bien la bis-aldimina, que se pueden aislar como sustancias puras. A estas bis-cetiminas o bis-aldiminas se agrega sólo agua y, en caso dado, diamina libre 10 siendo la cantidad de agua necesaria según la presente invención mayor que la cantidad que se consume para la disociación hidrolítica completa de los grupos de cetimina o bien de aldimina existentes. Mediante calentamiento se puede ajustar entonces el grado de hidrólisis deseado. La cantidad de 15 agua se puede variar, dentro de los límites reivindicados, de manera que la reactividad de la mezcla endurecedora, bajo las condiciones de endurecimiento dadas, se pueda adaptar totalmente a la reactividad del prepolímero de NCO. En la mezcla endurecedora deberá estar presente, en el momento del endurecimiento, en la proporción reivindicada la diamina libre, 20 la diamina bloqueada con una molécula de cetona o aldehído y la diamina bloqueada en ambos grupos amino. Es especialmente sorprendente que, a pesar del exceso de agua, la mayor parte de los grupos amino se mantenga bloqueada a temperatura 25 ambiente y sólo se presente una cantidad relativamente peque-

ña como diamina libre. La composición de la mezcla endurecedora se puede determinar mediante distintos métodos de análisis (por ejemplo, por cromatografía de gas) en forma sencilla.

5 La mezcla endurecedora, a emplear según la presente invención, se puede obtener también sin aislar la bis-cetimina o bien la bis-aldimina. Por ejemplo, se calienta la diamina con la cetona y/o el aldehído hasta hervir y se hierve bajo reflujo sin separar el agua que se libera. De esta manera se
10 obtiene una mezcla de diamina, diamina parcialmente bloqueada y bis-cetimina o bien bis-aldimina que, debido al contenido de agua demasiado reducido, sin embargo no es adecuada para el procedimiento de la presente invención. Solo después de agregar más agua se obtiene una mezcla endurecedora adecuada en la que la proporción cuantitativa de los componentes
15 se encuentra dentro de los límites reivindicados.

Aldehídos ó bien cetonas a emplear según la presente invención son aquellas con 2 a 8, preferentemente 3 a 6 átomos de carbono. Como ejemplos sean mencionados: acetaldehído, propionaldehído, butiroaldehído, isobutiroaldehído, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisopropilcetona, ciclopentanona y ciclohexanona.
20

El procedimiento de la presente invención trabaja ventajosamente pobre en disolvente. Preferentemente es la
25 proporción de disolvente en la mezcla de reacción inferior

a un 50 % en peso, especialmente preferente inferior a un 40 % en peso. Los disolventes se emplean ante todo en la mezcla endurecedora para simplificar la dosificación. Como disolventes, tanto para el prepolímero de NCO, como también para la
5 mezcla endurecedora, entran por ejemplo en consideración:

los hidrocarburos, en caso dado halogenados, tales como tolueno, xileno o clorobenceno; los ésteres tales como acetato etilglicólico y acetato etílico; las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona ó ciclohexanona.

10 También se pueden emplear otros disolventes usuales, tales como dimetilformamida.

Según la presente invención tienen sin embargo preferencia los disolventes no tóxicos, poco polares. Como disolventes para la mezcla endurecedora entran también en consideración los alcoholes, tales como por ejemplo, isopropanol,
15 isobutanol, etanol ó etilenglicolmonometiléter.

La reacción del prepolímero que contiene grupos isocianato con la mezcla endurecedora se efectúa por lo general a temperaturas de 10 a 100°C, preferentemente a 50 hasta 80°C,
20 bajo mantenimiento de una proporción NCO/OH de 0,9 - 1,2, preferentemente 0,95 - 1,1, con especial preferencia 1,0 - 1,05. La temperatura de reacción se puede sin embargo aumentar hasta unos 200°C, preferentemente hasta unos 150°C, si se han de obtener recubrimientos espumados. Como agente de
25 propulsión se emplean en este caso preferentemente sustancias

que al calentar cedan gases, por ejemplo, azodicarbonamida (especialmente en presencia de sales de metal pesado), difenilsulfon-3,3-sulfhidrazida, 5-morfolil-tiotriazol ó azoisobutiro-dinitrilo.

5 El procedimiento de la presente invención se emplea especialmente para recubrimientos y/o lacados reactivos. Su ventaja, con respecto al actual estado de la técnica, consiste ante todo en que, dentro de un periodo de tiempo breve, que se puede variar dentro de ciertos límites, se forman recu-
10 brimientos y lacas totalmente endurecidas cuyas propiedades ya no varían durante el almacenamiento. Una ventaja esencial es, además, que para la aceleración o bien ralentización de la reacción de endurecimiento no se precisan catalizadores que pudieran influenciar desfavorablemente las propiedades
15 del recubrimiento. La regulación de la reactividad se efectúa, según la presente invención, simplemente a través de la cantidad de agua agregada.

Según la presente invención se pueden emplear, en caso dado, simultáneamente agentes auxiliares conocidos y aditivos,
20 tales como agentes fluidificantes, agentes espesadores y pigmentos.

El procedimiento de la presente invención se puede emplear para la preparación de recubrimientos sobre textiles, cuero, materiales sintéticos espumados y compactos, así como
25 para el lacado de papel, madera y metal, pudiéndose trabajar

tanto por el procedimiento directo como también por el procedimiento de inversión (a través de láminas de separación, papeles de separación o matrices como soportes intermedios).

5 El procedimiento de la presente invención se explica en los siguientes ejemplos. Si no se indica otra cosa, las indicaciones numerales se han de entender como partes en peso o bien porcentos en peso.

a) Preparación del prepolímero de NCO

Prepolímero A

10 En el reactor se introducen 444 g de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiisocianato). A temperatura ambiente se agregan bajo agitación, consecutivamente, 9 g de butandiol-(1,4), 9 g de trimetilolpropano y 1600 g de un poliéster hidroxílico de ácido adípico,
15 etilenglicol, dietilenglicol y butandiol-(1,4) con un índice hidroxilo de 56 y un peso molecular de 2000. Se calienta y la mezcla de reacción se mantiene aproximadamente 1 hora (hasta tener constancia de NCO) a 110°C. Después de enfriar a 65°C se diluye la mezcla de reacción con 412 g de metil-
20 etilcetona y 206 g de tolueno, correspondiente a una solución al 77 %.

La solución de prepolímero tiene a 20°C una viscosidad de 1000 cP y un contenido en NCO de un 2,95 %. De esto

se calcula un peso equivalente de NCO de 1425 g.

Prepolímero B

En el reactor se introducen 348 g de 2,4-diisocianato-
totolueno. A temperatura ambiente se agregan, bajo agitación,
5 1700 g de un poliéster de hidroxilo de ácido adípico, neopen-
tilglicol y hexandiol-(1,6) con un índice hidroxilo de 66 y
un peso molecular de 1700. La mezcla de reacción se calienta
y se hace reaccionar durante 1 hora a 60°C. Después se aumen-
ta la temperatura a 80° y se deja reaccionar hasta alcanzar
10 constancia de NCO. A continuación se diluye mediante adición
de 520 g de tolueno, correspondiente a una solución al 80 %.
La solución de prepolímero tiene a 25°C una viscosidad de
2500 cP y un contenido en NCO de un 3,26 %. El equivalente
en NCO calculado asciende a 1290 g.

15 Prepolímero C

En lugar del poliéster de ácido adípico empleado en el
prepolímero A es el prepolímero C un policarbonato a base de
hexandiol-(1,6) y butandiol-(1,4) con un índice hidroxílico
de 56 y un peso molecular de 2000. La restante receta, así
como el modo de trabajo, corresponden a lo descrito para el
20 prepolímero A. La solución de prepolímero al 77 % en metil-
etilcetona tiene a 25°C una viscosidad de 1500 cP y un conte-
nido en NCO de un 2,9 %. El equivalente de NCO calculado de

esto esto se encuentra en 1450 g.

Prepolímero D

En el reactor se mezclan a temperatura ambiente 444 g de isofocondiisocianato con 2000 g de un hidroxilpoliéter a base de propandiol-(1,2) y óxido propilénico con un índice hidroxilo de 56 y un peso molecular de 2000 y se hace reaccionar hasta constancia en NCO a 110 - 120°C. El prepolímero enfriado tiene a 20°C una viscosidad de 7000 cP y un contenido en NCO de un 3,4 %. De esto se calcula una equivalencia de NCO de 1230 g.

b) Preparación de las mezclas endurecedoras

Las mezclas endurecedoras en que se basa el procedimiento de la presente invención se denominan a continuación brevemente como endurecedores de la invención.

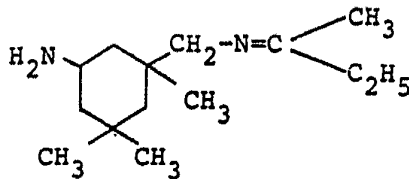
Endurecedor 1

Una mezcla de 170 g de 3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexilamina (IPDA), 13 g de agua y 417 g de metiletilcetona se hierve durante 2 horas bajo reflujo. Después de enfriar la mezcla está lista para su uso como endurecedor.

De los 170 g (1 mol) de IPDA empleados se encuentran en la mezcla:

A) 12,9 moles-% como IPDA libre

B) 41,6 moles-% como



C) 45,5 moles-% como bis-metiletilceton-cetimina de IPDA

(La composición se calculó del análisis cromatográfico de gas de la mezcla).

5 Además, en la mezcla están contenidos en total 37,88 g de agua (La cantidad teóricamente necesaria de agua para la disociación hidrolítica de los grupos cetimina a grupos amino asciende a 24,88 g).

10 Las proporciones molares de los distintos componentes endurecedores tienen los siguientes valores:

$$\frac{A}{B + C} = \frac{12,9}{41,6 + 45,5} = \frac{1}{6,75}$$

$$\frac{B}{C} = \frac{41,6}{45,5} = \frac{1}{1,1}$$

$$\frac{A + B + C}{H_2O} = \frac{1,0}{2,1}$$

El equivalente NH_2 de la mezcla endurecedora asciende a 300 g.

Endurecedor 2 (Comparación)

15 Se prepara una mezcla endurecedora de 170 g de IPDA y 430 g de metiletilcetona sin agua adicional análogo al endure-

cedor 1. Del análisis cromatográfico de gas de esta mezcla endurecedora se desprende que las proporciones molares de los distintos componentes endurecedores (véase endurecedor 1) se comportan con la proporción molar del agua existente como:

$$5 \quad \frac{A + B + C}{H_2O} = \frac{1,0}{1,385}$$

El peso equivalente de NH_2 de la mezcla endurecedora asciende a 300 g.

Endurecedor 3

Una mezcla de 170 g de 3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexilamina (IPDA) y 300 g de metilisobutilcetona (MIBK) se hierve en el separador de agua hasta haberse separado 36 g de agua. La mezcla que queda se libera en el evaporador rotativo de la metilisobutilcetona en exceso. El residuo de 334 g de la bis-metilisobutilcetamina de IPDA representa un líquido casi incoloro con el p.eb._{0,2} = 160°C.

Una mezcla de 334 g de bis-metilisobutilcetamina de IPDA, 72 g de agua (esto es 36 g de agua más de la necesaria para la hidrólisis total de la bis-cetimina) y 94 g de isopropanol se almacena durante 24 horas a temperatura ambiente. La mezcla endurecedora resultante después de este tiempo de IPDA libre, IPDA monobloqueada, así como dibloqueada y agua produce una actividad correspondiente a la mezcla endurecedora 1 con respecto a los prepolímeros de NCO.

El peso equivalente de NH_2 de la mezcla endurecedora asciende a 250 g.

Endurecedor 4 - 7

Las mezclas de endurecedor de la presente invención descritas a continuación contienen, análogo a los endurecedores 1 y 3 una cantidad de agua alternante según la poliamina y el medio bloqueador empleados.

Las mezclas endurecedoras se preparan de los componentes indicados en la relación a continuación, como descrito en el endurecedor 1.

Endurecedor	Componente amina	Medio bloqueador	Agua	Peso equivalente de amina
4	116 g de hexametilendiamina; 170 g de IPDA	688 g de metil-etilcetona; 130 g de metil-isobutilcetona	36 g	285 g
5	144,5 g de IPDA; 13,1 g de bis-3-aminopropilamina	420,8 g de metil-etilcetona	21,6 g	300 g
6	238 g de 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciclohexilmetano	350 g de metil-etilcetona	12 g	300 g
7	136 g de 1,4-bis-aminometilbenceno	144 g de isobutiraldehído, 296 g de metil-etilcetona	24 g	300 g

C) Obtención de poliuretánúreas

Las mezclas endurecedoras 1 así como 3 hasta 7 según la presente invención están constituidas, en su reactividad con respecto a los prepolímeros de NCO, de manera que en el tiempo de procesamiento necesario de un promedio de 2 - 5 minutos conduzcan al tiempo de fraguado deseado de un promedio de 4 - 8 minutos bajo condiciones ambiente.

Bajo tiempo de procesamiento se entiende aquí aquel periodo de tiempo después del cual la mezcla tiene una viscosidad (aproximadamente 150 000 cP) que ya no se pueda pulverizar según los métodos de pulverización usuales a aproximadamente 25°C.

Ejemplo 1

Cuero hendidado se recubre según el procedimiento de inversión mediante una máquina de pulverización por pistola para dos componentes y mezclado externo. La máquina de pulverización por pistola muestra como componentes principales un depósito de almacenamiento calentable para el prepolímero, un depósito de almacenamiento para el endurecedor, en cada caso un dispositivo dosificador para el endurecedor y el prepolímero y para el mezclado externo y pulverización de los componentes una pistola pulverizadora con una tobera concéntrica, una alimentación para el prepolímero, una ali-

mentación para el endurecedor y una alimentación para el aire a presión.

El prepolímero A se introduce en el depósito de almacenamiento calentable y para reducir su viscosidad se calienta a 60°C. La mezcla endurecedora 1 se vierte junto con un 10 % en peso de pigmento por equivalente de endurecedor en el depósito destinado a ella. Mediante la adición del pigmento se eleva el equivalente de NH₂ de la mezcla endurecedora a 330 g. A través de mangas independientes con dispositivos dosificadores interconectados se impulsan el prepolímero y el endurecedor en proporción de sus pesos equivalentes a la pistola. El paso cuantitativo es variable y asciende, por ejemplo, a 480 g de prepolímero A y 111 g de endurecedor 1 (inclusive el aditivo de pigmento) por minuto. A la salida de la pistola se mezclan ambos componentes por el remolino de aire producido por el aire a presión (presión de servicio 4,5 kg/cm²). La pistola se mueve para la cesión alternante en un ancho de 100 cm una 28 veces por minuto en vaivén.

Por debajo de la pistola se deja pasar una matriz recubierta de caucho de silicona que lleva la grabación de cuero natural, con una velocidad de 1,6 metros/minuto. La masa pulverizada sobre la matriz se esparce en forma de película y comienza a fraguar después de aproximadamente 1 minuto, a partir del momento de la pulverización. Sobre la masa reaccionante se coloca el cuero hendido a recubrir y se oprime con-

tra ella. Todo el recubrimiento pasa a continuación un canal secador calentado a 80°C . Después de unos 6 minutos, contando a partir del momento de la pulverización, se extrae el recubrimiento libre de pegajosidad de la matriz.

5 La capa de poliuretánúrea tiene un espesor de 0,22 - 0,25 mm.

El cuero hendido recubierto tiene un cicatrizado notablemente parecido al cuero natural, está seco después de breve tiempo, se puede apilar y es elaborable en las máquinas de
10 fabricar zapatos usuales. La adhesión entre el recubrimiento y el cuero hendido es excelente, el tacto agradablemente seco.

El cuero recubierto resiste en el ensayo del flexómetro

1. en seco, más de 200 000 flexiones sin daño alguno
- 15 2. en húmedo, más de 100 000 flexiones sin daño alguno
3. a -25°C mucho más de 10 000 flexiones sin daño alguno.

El ensayo de planchado en caliente a 150°C transcurre sin daños apreciables. El elástomero de poliuretánúrea tiene las siguientes propiedades mecánicas:

- 20 Resistencia a la tracción: 180 kp/cm^2
Resistencia al ulterior rasgado: 30 kp/cm^2
Alargamiento a la rotura: 800 %

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

El prepolímero A y el endurecedor 2, que no contiene

ningún agua adicional, se elaboran conformé a la forma explicada en el ejemplo 1.

El sistema presenta las siguientes dos desventajas graves:

- 5 1. La mezcla pulverizada sobre la matriz de endurecedor y prepolímero no fragua con suficiente rapidez. En el momento de colocarse el cuero hendido está la masa aún tan líquida que penetra en el sustrato. Esto, a su vez, tiene como consecuencia que la superficie fibrosa del cuero hendido no resulta totalmente cubierta por el recubrimiento y sobresale.
- 10 2. Al final de la máquina, 6 minutos a partir del momento de la pulverización, el recubrimiento todavía no ha terminado de reaccionar. El cuero recubierto está adherido a
- 15 la matriz y no se puede retirar sin dañarle.

Ejemplo 3

El prepolímero A y el endurecedor 1 se mezclan a temperatura ambiente en proporción de los pesos equivalentes. El preparado tiene un tiempo de procesamiento de 3 minutos.

20 Con ayuda de un aparato estirador de películas se preparan, sobre una base de papel de silicona, películas de 0,5 mm de espesor. Estas películas han endurecido totalmente después

15 7 minutos y se pueden retirar sin pégajosidad de la base.

Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

El prepolímero A y el endurecedor 2 se mezclan a temperatura ambiente en proporción de los pesos equivalentes. El preparado tiene ahora un mayor tiempo de procesamiento (unos 11 minutos). Las películas de 0,5 mm de espesor, que se preparan análogo al ejemplo 3; han endurecido sin embargo solo en la superficie después de 25 minutos. Por debajo de la superficie endurecida se mantienen las películas aún blandas durante un largo periodo de tiempo. También este ejemplo demuestra que el endurecedor 2 correspondiente al estado de la técnica no es bien adecuado.

Ejemplos 5 y 6

a) El prepolímero B se mezcla en cada caso con endurecedor 4 ó bien endurecedor 5 en proporción de los pesos equivalentes indicados a temperatura ambiente. Ambas mezclas tienen el mismo tiempo de procesamiento de 2 minutos. Las películas de 0,5 mm de espesor, preparadas análogo al ejemplo 3, han endurecido ya totalmente después de 4 minutos y se pueden retirar sin pegajosidad de la base. Lo sorprendente es que una formación de espuma, debido a la disociación de CO_2 , proveniente de una posible reacción de NCO-agua, no se puede apreciar ni durante la mezcla ni tampoco en las películas fraguadas.

b) El prepolímero B se hace reaccionar consecutivamente con

los endurecedores 4 ó bien 5 en la forma de procedimiento descrita en el ejemplo 1 en la máquina de recubrir. El cuero hendido recubierto, que sale al final de la máquina del canal secador, está muy seco y terminado de reaccionar. La capa de poliuretánúrea contiene una reproducción exacta de la estructura de la matriz. No se aprecian burbujas de espuma en la superficie.

El endurecimiento y el secado de los componentes reactivos pulverizados se desarrollan con extraordinaria rapidez sin que por otra parte se influyeran negativamente ni la fluidez ni la adhesión de la capa de poliuretánúrea. La alimentación de calor externo con el fin de acelerar la reacción entre los componentes ya por esta razón no resulta necesaria. Debido a esta propiedad del endurecedor de la presente invención resultan posibles considerables simplificaciones mecánicas y con ello ahorros.

Ejemplo 7

El prepolímero C se calienta a 60°C y a continuación se mezcla con el endurecedor 7 en proporción de los pesos equivalentes. El preparado tiene un tiempo de procesamiento de 6 minutos. Las películas preparadas durante este tiempo, conforme al método descrito en el ejemplo 3, de 0,5 mm de espesor están después de 9 minutos libres de pegajosidad y son de tacto seco. Como la película de poliuretánúrea aquí descri-

ta se basa en un policarbonato, dispone esta de excelente solidez a la hidrólisis.

Ejemplo 8

600 g del endurecedor 6, así como 5 g de 3,3,5-trimetil-
5 5-aminometil-ciclohexilamina, 40 g de agua y 92,5 g de metil-
etilcetona se calientan hasta hervir, después se deja enfriar
la mezcla. Bajo agitación se agregan a la mezcla de amina
enfriada a 40 - 45°C 725 g del prepolímero C. Esta mezcla en-
durecedora según la presente invención tiene un equivalente
10 de NH₂ de 750,0 g. Representa una solución clara con una vis-
cosidad de 90 cP.

La mezcla endurecedora se elabora en combinación con
el prepolímero D en la máquina recubridora descrita en el ejem-
plo 1. Aquí se calienta el prepolímero D para reducir su vis-
15 cosidad, en depósito almacenador a 80°C. La manga de prepo-
límero, que conduce a la pistola pulverizadora, está calenta-
da a 100°C. Por 480 g de prepolímero D se dosifican por mi-
nuto 273 g de endurecedor y 27 g de pigmento. En el final de
la máquina, 6 minutos después de la pulverización de los com-
20 ponentes reactivos, se puede retirar el recubrimiento libre
de pegajosidad de la matriz. El cuero hendido recubierto tie-
ne un tacto muy seco. El recubrimiento es extraordinariamente
sólido a la hidrólisis.

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

5

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de poliure-
tanureas, caracterizado porque se hace reaccionar un pro-
polímero que contiene grupos NCO- con una mezcla endurece-
5 dora que contiene grupos amino, constituida por los compues-
tos de las fórmulas generales



10 en las que R significa un resto divalente, alifático, ci-
cloalifático o aralifático con 2 hasta 18 átomos de carbo-
no, que también puede contener además la agrupación -O- ó
-N-, donde X significa X = H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉,
X
y R₁ significa un resto alifático o cicloalifático, tal y
15 como se forma por eliminación del oxígeno de una cetona o
aldehído con 2 hasta 8 átomos de carbono, en presencia de
agua, debiéndose mantener las proporciones molares

$$\frac{\text{A}}{\text{B} + \text{C}} = 1:20 \text{ hasta } 1:3$$

$$\frac{\text{B}}{\text{C}} = 1:2 \text{ hasta } 2:1 \text{ así como}$$

$$\frac{\text{A} + \text{B} + \text{C}}{\text{H}_2\text{O}} = 1:1,4 \text{ hasta } 1:20, \text{ así como en caso dado en presen-}$$

20 cia de disolventes.

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

Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

17 AGO. 1978
Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACESSO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

