

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	18 NUMERO	10 A 1
	21	461737
	22	FECHA DE PRESENTACION
		19-8-77

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 37 690.9	21.8.76	Republica Federal Alemana

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

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la obtención de dispersiones ó soluciones acuosas de poliuretanos

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Wolfgang Wenzel, Dieter Dieterich

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de dispersiones ó soluciones acuosas de poliuretanos reticulables y a su empleo para la obtención de estructuras laminares reticuladas.

5 Ya se conocen procedimientos para la obtención de dispersiones de poliuretan-poliúrea acuosas, estables (por ejemplo, patentes alemanas 1 184 946 y 1 178 586, publicaciones alemanas DAS 1 237 306, DOS 1 495 745, DOS 1 595 602, DOS 1 770 068, DOS 2 019 324, DOS 2 314 512, vease también D. Dieterich et al, Angew. Chem. 82, 53  
10 (1970) ).

Las dispersiones descritas se basan en el principio de incorporar centros hidrófilos en una cadena macromolecular de una molécula de poliuretano (poliúrea). Estos centros hidrófilos ó, así llamados, emulsionantes internos, son segmentos de poliéster que llevan  
15 en las dispersiones conocidas grupos iónicos ó agrupaciones de óxido etilénico. Estos centros hidrófilos se incorporan bién en el prepolímero en forma de dioles especiales ó se incorporan como aminas modificadas para la prolongación de cadenas del prepolímero que, como mínimo, contienen dos funciones NCO en posición final.

20 Para la obtención de las dispersiones hasta ahora conocidas se empleaban distintos procedimientos, que se describen, por ejemplo, en D. Dietrich y H. Reiff, Angew. makromol. Chemie 26, 85 (1972). Por lo general se transforma, bién la solución de un poliuretano en un disolvente orgánico en una dispersión acuosa, ó una etapa de prepolímero se dispersa con ó sin disolvente en forma líquida en agua. Se  
25 puede introducir, por ejemplo, un ionómero de prepolímero que lleve grupos NCO, líquido, bajo fuerte agitación en agua formandose primeramente una emulsión del prepolímero que por prolongación de cadena con agua ó una di- ó poliamina sigue reaccionando a la poliuretan-úrea de  
30 alto peso molecular.

Un método de dispersión de realización especialmente sencilla está descrita en la publicación alemana DOS 1 913 271 (ó bien patente US 3 756 992). Según ésta se dispersa un polielectrolito de poliuretano, sólido ó líquido, capacitado para la adición de formaldehído bajo formación de grupos metilol, mediante mezcla con agua y por adición de formaldehído ó bien derivados de formaldehído se transforma en un polielectrolito de poliuretano que lleva grupos metilol. Este se termina de condensar en una dispersión ó también sobre un sustrato a poliuretano de alto peso molecular.

Para la dispersión se le agrega agua a la fusión agitable hasta que el agua forme una fase continua, pasándose por lo general primeramente la etapa de una emulsión agua-aceite. Se puede preparar también a temperatura más elevada una emulsión de agua-aceite que al enfriar se transforma en una emulsión de aceite-agua. La preparación de la dispersión se efectúa prácticamente siempre a temperatura más elevada, preferentemente entre 50 y 120°C. Esto es necesario ya que, por una parte, la etapa de prepolímero a dispersar a temperatura ambiente presenta una viscosidad demasiado alta y, por lo tanto, para su dispersión se necesitan aparatos costosos, tales como por ejemplo maquinas de tornillo sin fin, por otra parte, también debido a que el proceso de dispersión se realizará por lo general más rápidamente contra mayor sea la temperatura empleada. También la dispersión de fusiones de prepolímeros de NCO libres de disolvente se efectúa prácticamente siempre a temperatura más elevada.

Sí bien el modo de trabajo descrito es en comparación con la obtención de las dispersiones a partir de soluciones más económico y se puede realizar por medios sencillos, no satisface sin embargo todas las exigencias de la práctica. Así, según éste procedimiento no se pueden preparar dispersiones no-iónicas ó solo con dificultades,

ya que la dispersabilidad de las etapas previas de poliuretano, que en lugar de centros iónicos contienen restos de poliéter hidrófilos, disminuye según se eleva la temperatura. Esto significa que para la dispersión a las altas temperaturas necesarias se ha de hidrofilar en mayor escala a lo que es necesario para la ulterior estabilidad de la dispersión. De ésta manera se influencia desventajosamente la resistencia al agua de los productos. Por otra parte sería justamente deseable la obtención de poliuretanos modificados por grupos éter hidrófilos, ya que éstas dispersiones tienen buenas estabilidades al electrolito y a las heladas.

Las dispersiones de ionómeros usuales presentan por lo general una estabilidad insuficiente a los electrolitos y una estabilidad insuficiente a las heladas, por lo que el almacenamiento y envío en las épocas frías del año resultan costosos, ya que se precisan almacenes calentados.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se obtienen dispersiones no iónicas, reticulables que, como emulsionante incorporado contiene restos poliéter hidrófilos, sin el empleo simultáneo de disolventes auxiliares, en forma especialmente sencilla, si prepolímeros que llevan grupos isocianato en posición final, con un peso molecular medio inferior a 1500, teniendo un 2-30 % en peso de unidades de óxido etilénico dispuestas dentro de una cadena de poliéter, se hacen reaccionar bajo condiciones muy determinadas, explicadas a continuación con más detalle, con amoniaco ó aminas primarias y a continuación se agrega la cantidad principal del agua necesaria para la dispersión ó bien disolución.

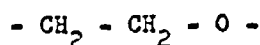
En la patente US 3 756 992 (columna 18, líneas 25 - 38) se hace una indicación de que los prepolímeros iónicos, que llevan grupos isocianato en posición final, se pueden transformar por reac-

ción con amoniaco ó bién aminas primarias en los correspondientes productos de adición iónicos, dispersables en agua, conteniendo grupos úrea reticulables, pero sin embargo hasta ahora siempre se consideraba necesario, para evitar una prolongación de cadena indeseada y con  
 5 ello un aumento de la viscosidad, el presentar la amina ó agregarla en intensa mezcla muy rápidamente en exceso estequiométrico.

Una adaptación de éste principio a poliuretanos no iónicos que presenten centros hidrófilos parecía por lo pronto imposible ya que todos los ensayos fracasaron. Así, una adición del prepolímero de  
 10 NCO al amoniaco ó bién amina primaria presentada tuvo tan poco éxito como el ensayo de reducir la actividad del amoniaco por su transformación en carbonato amónico. En forma totalmente inesperada se logró, sin embargo, el resultado deseado mediante adición de amoniaco acucsc  
 15 ó bién de aminas primarias, en caso dado disueltas en agua, al prepolímero de NCO no iónicamente modificado. Este resultado era totalmente sorprendente ya que con éste procedimiento, como mínimo al principio de la adición de la solución de amoniaco ó bién de la amina  
 20 había un alto exceso en NCO habiéndose de esperar reacciones de prolongación de cadena indeseadas entre el prepolímero de NCO y el amoniaco ó bién la amina primaria no inhibidos con respecto a su reactividad.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de dispersiones o soluciones acuosas de poliuretano que llevan grupos úrea en posición final, segmentos  
 25 hidrófilos no iónicos reticulables bajo la influencia de agentes de reticulación reactivos con grupos úrea, caracterizado porque prepolímeros que llevan grupos isocianato en posición final que

- i) tienen un peso molecular promedio inferior a 15000 y
- ii) contienen un 2-30 % en peso de unidades de óxido etilénico correspondientes a la fórmula



5 dispuestas en una cadena de poliéter obteniendo unidades de óxido  
etilénico, se hacen reaccionar a 10 hasta 70°C con una solución acuosa  
de amoníaco ó con una amina primaria, en caso dado disuelta en  
agua, agregandose la solución acuosa de amoníaco ó la amina primaria  
en caso dado disuelta en agua al prepolímero presentado y ascendiendo  
10 la cantidad de agua que se emplea para la disolución del amoníaco ó  
bién de la amina primaria como máximo a un 10 % en peso, referido a  
la cantidad total de la mezcla de reacción y, finalmente, terminando  
la reacción de adición que se desarrolla entre los grupos isocianato  
libres del prepolímero y el amoníaco ó bién la amina primaria agrega-  
dos, el producto de reacción a obtener se agita a 10 - 70°C con agua  
15 a una dispersión ó solución acuosa al 5 hasta 65 % en peso.

Objeto de la invención es también el empleo de las disper-  
siones ó soluciones obtenibles según el procedimiento de la presente  
invención para la preparación de estructuras laminares reticuladas  
por aplicación y secado de las dispersiones sobre un sustrato donde  
20 antes, durante ó después de la aplicación mediante un agente de reti-  
culación que reacciona con los grupos de úrea bajo reacción de reticu-  
lación se cuida de una reticulación de la estructura laminar.

El procedimiento de la presente invención muestra, en  
comparación con los procedimientos conocidos, las siguientes ventajas:  
25 1. Permite la obtención de dispersiones insensibles a las heladas  
y a los electrolitos, que contienen restos poliéter hidrófilos de  
fórmula  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$  en forma sencilla y sin el empleo simultaneo  
de disolventes y sin dispositivos de dispersión costosos.  
2. El procedimiento se puede realizar a temperatura ambiente ó tempe-  
30 ratura moderadamente elevada.

3. Como la reacción del prepolímero hidrofilado se efectúa en presencia de agua, se mantiene la viscosidad suficientemente baja a pesar de la baja temperatura de reacción.

El agua es recogida homogéneamente por la masa de reacción y actúa como plastificante.

4. No existe ningún peligro de una prolongación de cadena prematura del esponjamiento.

Los prepolímeros a emplear en el procedimiento de la presente invención tienen un peso molecular medio inferior a 15000, preferentemente inferior a 10000, con especial preferencia de 1000 - 5000, contienen un 2 - 30 % en peso, preferentemente un 6 - 20 % en peso de segmentos de óxido etilénico hidrófilos  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ , incorporados en las cadenas poliéter; además contienen como mínimo dos grupos isocianato dispuestos en los finales de las cadenas encontrándose el contenido en NCO de los prepolímeros preferentemente entre 1,5 y 10 % en peso y finalmente se pueden contener hasta 18, especialmente hasta 10 mili-equivalentes por 100 g de grupos iónicos, especialmente de fórmulas  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $=\text{N}^+$ , teniendo preferencia en el procedimiento de la presente invención el empleo de prepolímeros que lleven exclusivamente centros hidrófilos no iónicos.

La obtención de los prepolímeros de NCO se efectúa en forma en sí conocida por reacción de cantidades en exceso de diisocianatos orgánicos sencillos, tales como por ejemplo hexamtilen-diisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, 2,4-diisocianatotolueno ó 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano con compuestos adecuados con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, especialmente como mínimo en dos grupos hidroxilo. En ésta reacción de los diisocianatos sencillos con los reactantes mencionados se seleccionan las proporciones cuantitativas de los

componentes por lo general de manera que por átomo de hidrógeno activo se dispongan de 1,1 hasta 2,5 grupos isocianato.

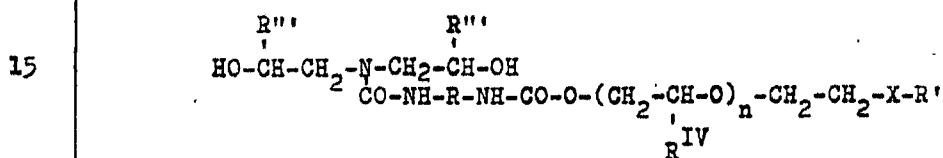
5 Reactantes adecuados para los isocianatos, por ejemplo todos los compuestos polihidroxílicos arbitrarios conocidos en la química de los poliuretanos, tales como por ejemplo los compuestos polihidroxílicos, del peso molecular entre 62 - 200, tales como por ejemplo etilenglicol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, glicerina ó trimetilolpropano, preferentemente, sin embargo, polihidroxipoliésteres ó polihidroxipoliéteres con un peso molecular entre 200 y 8000, preferentemente entre 1000 y 5000, de la clase descrita, por ejemplo en la 10 patente US 3 756 992, columna 5, línea 29; columna 6, línea 6.

Es de destacar especialmente en el procedimiento de la presente invención también se pueden emplear reactantes tri- y poli- 15 funcionales con lo que se forman prepolímeros ramificados. Como el peso molecular ha de ser inferior a 15000 y, preferentemente, inferior a 10000, tampoco en ésta manera de proceder se puede contar una reticulación prematura.

Los segmentos de óxido etilénico esenciales según la presente invención, presentes en los prepolímeros de NCO pueden ser componentes de los poliéter-poliholes en sí conocidos, empleados simultanea- 20 mente en la preparación de los prepolímeros, que se han formado por el empleo ó bien por el empleo simultáneo de óxido etilénico en su obtención por alcoxilación de moléculas iniciales adecuadas.

Preferentemente se incorporan las unidades de óxido etilénico, esenciales según la presente invención, sin embargo, por el empleo simultaneo de dioles que llevan cadenas de óxido polialquilénico en posición lateral según la publicación alemana DOS 2 314 512 25 (= patente US 3 905 929) y/ó por el empleo simultáneo de diisocianatos que llevan cadenas laterales de óxido polialquilénico según la publi-

cación alemana DOS 2 314 513 (= patente US 3 920 598) en la sinteti-  
 zación de los prepolímeros. Como complemento a lo evidenciado en éstas  
 publicaciones sease señalado que también es posible emplear, en lugar  
 de los dioles allí descritos, que llevan unidades oxidopoliétilénico  
 5 en posición lateral, ó diisocianatos, aquellos que además de unidades  
 de óxido polietilénico también llevan otras unidades de óxido alqui-  
 lénico, especialmente unidades de óxido propilénico. Lo esencial es  
 que la cantidad de unides de óxido etilénico esté dimensionada de  
 manera que el prepolímero que se forma tenga el contenido en unidades  
 10 oxidoetilénico arriba indicada. Los componentes de sintetización  
 hidrófilos, no iónicos, especialmente preferentes a emplear simultanea-  
 mente en el procedimiento de la presente invención corresponden a la  
 fórmula



donde R significa un resto divalente, tal y como se obtiene por eli-  
 20 minación de los grupos isocianato de un diisocianato del peso mole-  
 cular 112 hasta 1000, X significa oxígeno ó -NR''-.

R' y R'' son iguales ó diferentes y significan restos hidrocarburo  
 monovalentes con 1 a 12 átomos de carbono, R''' significa hidrógeno  
 ó un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 8 átomos de carbono y n  
 25 representa un número entero de 4 hasta 89 y R<sup>IV</sup> significa hidrógeno  
 ó (conforme a las exposiciones de arriba) también parcialmente un  
 grupo metilo.

Otro método para la introducción de los segmentos de etilen-  
 glicoléter consiste, como ya se ha mencionado, en el empleo simultaneo

de poliéteres que llevan un número correspondiente de tales segmentos. Asimismo se pueden emplear también éteres monofuncionales con respecto a los grupos NCO como interruptores de cadena hidrófilos, siempre que el prepolímero que así se forma presente como mínimo aún dos grupos NCO.

La obtención de los prepolímeros a emplear en el procedimiento de la presente invención se efectúa, por lo demás según los conocidos procedimientos según el actual estado de la técnica, tal y como se describe, por ejemplo, en las patentes US 3 756 992, 3 905 929 ó 3 920 598.

En el peso molecular medio arriba mencionado de los prepolímeros de NCO se trata del peso molecular determinado por cálculo por la estequiometría de la reacción.

En la realización del procedimiento de la presente invención se presenta preferentemente el prepolímero de NCO como fusión a 10 - 70, preferentemente 15 hasta 50°C y se mezcla con una solución acuosa de amoníaco ó bien una amina primaria, en caso dado disuelta en agua. Preferentemente se selecciona aquí las proporciones cuantitativas de los reactantes de manera que por grupo isocianato del prepolímero presente como fusión se encuentren 0,9 - 1,2, preferentemente 0,95 - 1,1 moléculas de amoníaco ó bien de grupos amino de la amina primaria. Al emplear amoníaco y aminas primarias gaseosas, tales como por ejemplo metilamina ó etilamina, se utilizan por lo general soluciones acuosas. Las aminas primarias líquidas, tales como por ejemplo, etanolamina, se pueden introducir y agitar también sin diluir en la fusión del prepolímero. En ésta reacción del prepolímero de NCO con amoníaco ó bien amina primaria es sin embargo esencial que la cantidad de agua no sobrepase el 10 % en peso de la masa de reacción total. Solo después de terminar la reacción entre

los grupos isocianato y el amoniaco ó bién amina primaria se puede agregar la cantidad principal del agua. También aquí se mantiene la temperatura entre 10 y 70 preferentemente entre 15 y 50°C.

5 Aminas primarias adecuadas son todos los compuestos orgánicos arbitrarios que llevan un grupo amino primario y que por lo demás contienen ulteriores grupos que con respecto a su reactividad con los grupos isocianato se puedan comparar a los grupos amino primarios. Preferentemente se emplean monoaminas primarias sencillas, tales como por ejemplo, metilamina, etilamina, n-propilamina, m-  
10 hexilamina, anilina, etanolamina ó propanolamina. Como el grupo amino en los aminoalcoholes mencionados en último lugar reaccionan mucho más con respecto a los grupos isocianato que el grupo hidroxilo simultáneamente presente prácticamente no se presenta ninguna reacción de prolongación de cadena.

15 Los poliuretanos que se presentan después de la reacción con el amoniaco ó bién las aminas, que llevan grupos úrea en posición final, se mezclan por lo general con agua en una cantidad tal de manera que el contenido en sólidos de la dispersión que se forma se encuentre entre 5 y 65, preferentemente entre 20 y 50 % en peso.

20 Los productos de procedimiento de la presente invención así obtenidos representan por lo general dispersiones en agua, pero sin embargo, con un alto contenido en grupos hidrófilos también se puede tratar de soluciones de poliuretano en agua.

25 Poliuretanos presentes en forma dispersada ó bién disueltos en agua muestran, especialmente en los finales de las cadenas, agrupaciones úrea reticulables y por lo tanto se pueden transformar por reacción con agentes de reticulación adecuados en productos reticulados.

Agentes de reticulación adecuados son el formaldehido,

preferentemente empleado como solución acuosa, las soluciones acuosas de sustancias cededoras de formaldehído, especialmente de paraformaldehído, trioxano, metilol, hexametilentetramina, compuestos oligometilol, tales como di- y oligometilolúreas, -hexahidropirimidionas, -uronas, -melamina y otros derivados de triazina. También los metilol-ésteres entran en consideración.

Además del formaldehído se pueden emplear también aldehídos superiores, tales como acetaldehído, cloral, crotonaldehído, acroleína, furfural, glioxal, dialdehído de ácido glutárico, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, así como sus condensados con compuestos formadores de aminoplastos, ó bien condensados mixtos con compuestos formadores de formaldehído y aminoplastos.

El agente de reticulación preferente es el formaldehído acuoso.

Los agentes de reticulación de la clase mencionada arriba como ejemplo se introducen por lo general al ser empleados según la presente invención en la dispersión ó bien solución acuosa antes de efectuar la aplicación. Sin embargo también es posible en el empleo según la presente invención de emplear el agente de reticulación simultáneamente con la dispersión, por ejemplo, utilizando grupos mixtos de dos componentes ó después de la aplicación de las dispersiones ó bien en solución, por ejemplo, por gasificación de los sustratos recubiertos con las dispersiones ó bien soluciones con gas de formaldehído.

En caso de que según la forma de ejecución preferente de la aplicación según la presente invención el agente de reacción, por ejemplo la solución de formalina acuosa, se agregue a las dispersiones ó bien soluciones obtenibles según la presente invención se recomienda frecuentemente someter la mezcla así obtenida a un tratamien-

to térmico que consiste en exponer la mezcla durante algún tiempo, por ejemplo, 10 minutos hasta 48 horas, a una temperatura más elevada entre 50 y 70°C. La duración depende aquí de la altura de la temperatura y del pH. Con valores pH de 5 a 7 y temperaturas alrededor de 50 hasta 70°C se necesitan por lo general más de 10 hasta 48 horas, mientras que con un pH de 2 (ajustable, por ejemplo, mediante adición de cantidades adecuadas de ácidos débiles ó medianamente fuertes, tales como por ejemplo, ácido tartárico ó ácido fosfórico) ya 10 minutos pueden ser suficientes para alcanzar la reticulación frecuentemente deseada de los poliuretanos dispersados ó bien disueltos en agua antes de retirar en agua.

Este tratamiento térmico es especialmente necesario cuando está previsto el secado de las dispersiones a temperatura ambiente y no es posible un ulterior calentamiento, por ejemplo, en aplicaciones en edificaciones.

Adicionalmente, ó en lugar de ésta medida, se pueden secar las dispersiones en combinación con los agentes de reticulación también a temperatura más elevada. Debido al peligro de la formación de burbujas tienen aquí preferencia temperaturas inferiores a 100°C. En la mayoría de los casos se ajustan las dispersiones previamente a valores pH de 2 hasta 5, preferentemente 3 hasta 4 sino está previsto un proceso de calentamiento a temperatura más elevada. Este modo de trabajo entra ante todo en consideración para recubrimientos continuos, adhesivos, lacados, donde el secado se efectua con relativa rapidez en el canal secador.

Naturalmente también es posible transformar las dispersiones mediante aditivos, tales como por ejemplo, agentes espesadores ó materiales de carga, ó por aumento del contenido en sólidos, en una consistencia gelatinosa que, por ejemplo, se mezcla entonces con

resina de melamina y se reticula sobre el material recubierto por calentamiento.

5 Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención consiste en la obtención sencilla y económica de las dispersiones no iónicas hasta ahora no obtenibles libres de disolvente según el procedimiento de dispersión en fusión. Las dispersiones se caracterizan por su estabilidad a los electrolitos y a las heladas. Las dispersiones de poliuretano-(úrea) obtenibles según el procedimiento de la presente invención están disponibles para los más distintos terrenos de aplicación. Se pueden emplear, por ejemplo, para 10 el apresto del cuero ó para el recubrimiento de los más distintos materiales, entre otros, también para el recubrimiento de textiles. Aquí se pueden utilizar, por ejemplo, como capa de cobertura ó de acabado. Terrenos de aplicación importantes están representados por la utilización como adhesivo ó laca. Otras posibilidades de utilización se encuentran, por ejemplo, en el terreno del aprestado de 15 fibras de vidrio, agente auxiliar para la dispersión, impregnación de fibras y textiles. Estos productos se pueden considerar también como aditivos a las dispersiones de materiales sintéticos ó como 20 aglutinantes por ejemplo, para corcho pulverizado ó serrín, fibras de vidrio, amianto, materiales paperosos, residuos de plástico ó de goma y materiales cerámicos.

En los ejemplos siguientes se emplea agua desionizada.

25 Ejemplo 1

Preparado

362 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etilenglicol

(índice OH 66) (PAA)

135 g dispersante A

70,3 g de hexametildiisocianato-(1,6) (H)

18,9 g de amoníaco (al 25 % en agua)

890 g de agua

35 g de formaldehído (al 30 % en agua)

5

#### Dispersante A

Al producto de reacción de un polímer de óxido polietilénico iniciado con butanol, que contiene aproximadamente un 17 % de grupos de óxido polipropilénico, con hexametildiisocianato-(NCO/OH = 2:1) se adiciona N,N-dietanolamina (NCO/NH = 1:1). El peso molecular asciende a 2250. La proporción de óxido etilénico asciende aproximadamente a un 77 % en peso.

15

#### Realización

El poliéster (PAA) y el dispersante A se deshidratan. A 80°C se introduce y agita el diisocianato (H). La mezcla se deja reaccionar a ésta temperatura hasta un valor NCO de un 2,0 %, se enfría a 60°C y el amoníaco acuoso se introduce y agita en la fusión. Cuando la solución de amoníaco está bien agitada se agrega el agua. 10 minutos después de la adición del agua se introduce y agita el formaldehído. Se obtiene una dispersión estable al centrifugado, provista de agente de reticulación, según la presente invención, con una viscosidad según la copa Ford (4 mm) de 51,0 segundos con un contenido en sólidos de un 32 %. El pH asciende a 5. La proporción de las unidades de óxido etilénico en el sólido asciende a un 17,5 % en peso.

25

Ejemplo 2Preparado

372 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etilenglicol  
(índice OH 66) (PAA)

- 5 67,5 g de dispersante B  
62,7 g de hexametilendiisocianato-(1,6) (H)  
17,8 g de amoníaco (al 25 % en agua)  
1180 g de agua  
90 g de formaldehído (al 30 % en agua)

10

Dispersante B

Al producto de reacción de un poliéster de óxido polietilénico iniciado con butanol con hexametilendiisocianato-(1,6) (NCO/OH = 2:1) se  
15 agrega N,N-dietanolamina (NCO/NH = 1:1). El peso molecular asciende a 2250. La proporción en óxido metilénico asciende aproximadamente a un 89 % en peso.

Realización: vease ejemplo 1

20

Se obtiene una dispersión estable, provista de agente de reticulación con una proporción en sólidos de un 28 % y un tiempo de salida (copa DIN/tobera de 4 mm) de 11,7 segundos. La dispersión es adecuada como aditivo a la imprimación para el apresto de cuero. La proporción  
25 de grupos de óxido etilénico en el sólido asciende a 11,1 %. El peso molecular medio, calculado, asciende a 3871.

Ejemplo 3Preparado:

- 372 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etilenglicol  
(índice OH 66) (PAA)
- 5 45 g de dispersante A (vease ejemplo 1)
- 59,7 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y  
NaHSO<sub>3</sub> (peso molecular 457 (AD), al 77% en tolueno)
- 85,4 g de hexametildiisocianato-(1,6) (H)
- 23,1 g de amoníaco (al 25 % en agua)
- 10 1200 g de agua
- 50 g de formaldehído (al 30 % en agua)

Realización: vease ejemplo 1

- 15 Se obtiene una dispersión estable al centrifugado con agente de reticulación, con un contenido en sólidos de un 30 %. La dispersión es adecuada como aditivo de imprimación para el apresto de cuero. La proporción de grupos de óxido etilénico asciende a 6,09 %. Se presentan 17,5 m-equivalentes de SO<sub>3</sub><sup>0</sup>/100 g de sólidos. El peso molecular medio del oligouretano sin reticular asciende a 3255.

20

Ejemplo 4Preparado

- 372 g de poliéster de ácido adípico-ácido ftálico-etilenglicol  
(índice OH 66) (PAA)
- 25 33,8 g de poliéter iniciado con butanol con segmentos de óxido etilénico y óxido propilénico en proporción 83:17 (índice OH 30,0)
- 29,6 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y  
NaHSO<sub>3</sub>

72,3 g de hexametildisocianato- (1,6)

19,3 g de amoníaco (al 25 % en agua)

1150 g de agua

90 g de formaldehído, al 30 % en agua

5 Realización: vease ejemplo 1

Se obtiene una dispersión estable, provista de agente de reticulación, con un contenido en sólidos de un 29,1 % y una salida en la copa Ford (tobera de 4 mm) de 12,4 segundos. La dispersión es adecuada como aditivo de imprimación para el apresto de cuero. La proporción de los grupos de óxido etilénico en el sólido asciende a un 5,2 %. Adicionalmente contiene el sólido 9,4 m<sup>0</sup>-equivalentes de SO<sub>3</sub>.

10

Ejemplo 5

15 Preparado

372,0 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico- etilenglicol  
(índice OH 66) (PAA)

135,0 g de dispersante A

70,3 g de hexametildisocianato-(1,6) (H)

20 17,0 g de etanolamina

90,0 g de agua

870,0 g de agua

35,0 g de formaldehído (al 30 % en agua)

Realización : vease ejemplo 1

25

Se obtiene una dispersión estable al centrifugado provista de agente de reticulación con un contenido en sólidos de un 35,6 % y un tiempo de salida de 22 segundos (copa DIN, tobera de 4 mm). El pH asciende a 4,4. El producto es adecuado como aditivo para la imprimación

de cuero en el apresto del cuero. La proporción de unidades de óxido etilénico en el sólido asciende a 17,1 % en peso.

### Ejemplo 6

5

#### Preparado

372,0 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico- etilenglicol  
(índice OH 66) (PAA)

67,5 g de poliéter iniciado con butanol, con segmentos de óxido  
etilénico y óxido propilénico en proporción 83:17 (índice

10

OH 30,0)

64,3 g de hexametilendiisocianato-(1,6)

16,3 g de amoníaco (al 25 % en agua)

1160,0 g de agua

90,0 g de formaldehído (al 30 % en agua)

15

Realización: vease ejemplo 1

Se obtiene una dispersión estable, provista de agente de reticulación, con un contenido en sólidos de un 27 % y un tiempo de salida (copa DIN/tobera de 4 mm) de 11,6 segundos. El pH asciende a 5,1. La dispersión muestra en la luz translúcida un efecto Tyndall. Seca a películas claras transparentes. Es adecuado como aditivo para la imprimación para el apresto de cuero. El peso molecular medio de los oligómeros libres de NCO asciende a 4230. El contenido en grupos de óxido etilénico en el sólido asciende a 9,8 %.

25

### Ejemplo 7

#### Preparado

342 g de éter de óxido polipropilénico iniciado con bisfenol A  
(peso molecular: 570) (PA)

45 g de dispersante B (vease ejemplo 2)

156 g de hexametilendiisocianato-(1,6)

44,3 g de amoniaco (al 25 % en agua)

1250 g de agua

5 90 g de formaldehido (al 30 % en agua)

Realización: vease ejemplo 1

10 Se obtiene una dispersión estable, provista de agente de reticulación, con un contenido en sólidos de un 25,4 % y un tiempo de salida en la copa Ford (tobera de 4 mm) de 11 segundos. La dispersión es adecuada como aditivo de imprimación para el apresto del cuero. La proporción de grupos de óxido etilénico en el sólido asciende a un 6,81 %.

15 Ejemplo 8 ( A y B según la presente invención, C-N como comparación)

Preparado

372 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etilenglicol  
(índice OH 66) (PAA)

20 66,5 g de poliéter iniciado con butanol, con segmentos de óxido etilénico y óxido propilénico en proporción 83:17 (índice OH 30) (dispersante)

64,2 g de hexametilendiisocianato-(1,6) (H)

15,0 g de amoniaco (al 25 % en agua)

1150,0 g de agua

25 90,0 g de formaldehido (al 30 % en agua)

Realización

El poliéster (PAA) y el dispersante se deshidratan. A 100°C se intro-

duce y agita el diisocianato (H). La mezcla de reacción se deja reaccionar a ésta temperatura hasta un valor NCO constante (aprox. 1,85 %).

5 A. 500 g del prepolímero se enfrían a 50°C, se hacen reaccionar con el amoníaco acuoso y después de 10 minutos se dispersa a 50°C con agua. Después de otros 15 minutos se introduce y agita el formaldehído. Se obtiene una dispersión estable, provista de agente de reticulación que en luz translúcida presenta un efecto Tyndall.

Con un contenido en sólidos del 27,6 % tiene un tiempo de salida en la copa Ford (tobera de 4 mm) de 13 segundos. El pH asciende a 5,5.

10 La proporción en peso del óxido etilénico asciende a un 9,7 %. El producto es adecuado como aditivo para el apresto del cuero.

15 B. El prepolímero se enfría a 50°C, se hace reaccionar con el amoníaco acuoso y después de 10 minutos a 70°C se dispersa con agua calentada a 70°C. Después de otros 15 minutos se introduce y agita el formaldehído. Se obtiene una dispersión libre de sedimentos provista de agente de reticulación, que en luz translúcida presenta un efecto Tyndall. Con un contenido en sólidos de un 28,2 % tiene un tiempo de salida en la copa Ford (tobera de 4 mm) de 13 segundos. El pH asciende a 5,7.

20 C. El prepolímero se enfría a 50°C, se agrega el amoníaco acuoso y después de 10 minutos a 80°C se dispersa con agua. El producto solo se puede dispersar parcialmente. La mayor parte de los sólidos forman grumos e hilos.

25 D. El prepolímero se enfría a 85°C y a continuación se agrega bajo intensa agitación a una mezcla calentada a 70°C de amoníaco y agua. El prepolímero se puede repartir inicialmente en forma homogénea. Después de haberse agregado sin embargo un 50 % del prepolímero se aglomeran los sólidos y se quedan colgados en el agitador.

- E. Realización del ensayo como en el ensayo D pero a 50°C.  
Se obtiene una suspensión que sedimenta inmediatamente.
- F. El prepolímero se enfría a 50°C y se introduce y agita en una solución de 575 g de agua y 15 g de amoníaco (al 25 % en agua).  
5 Después de unos 5 minutos se agregan los restantes 575 g de agua.  
Después de otros 5 minutos se introduce y agita el formaldehído.  
La suspensión que se forma sedimenta inmediatamente.
- G. El prepolímero se enfría a 50°C y se introduce y agita en una solución de 288 g de agua y 15 g de amoníaco (al 25 % en agua).  
10 El prepolímero no se dispersa. Se forman hilos y se aglomera a grumos.
- H. El prepolímero se enfría a 50°C. En el prepolímero se introduce una solución de 15 g de amoníaco (al 25 % en agua) en la cantidad total de agua. El prepolímero no se dispersa sino que  
15 forma grumos y se estira a hilos.
- I. Como el ensayo H, elevándose la temperatura de reacción a 90°C. El prepolímero no se dispersa sino que se estira a hilos y forma grumos.
- K. El prepolímero se enfría a 50°C. En el prepolímero se introduce una solución calentada a 50°C de 10,6 g de carbonato amónico en 1150 g de agua. El prepolímero no se puede dispersar sino que forma grumos y se estira a hilos.  
20
- L. Como en el ensayo K, disolviéndose el carbonato amónico en 575 g de agua. El prepolímero no se puede dispersar, forma grumos y se estira a hilos.  
25
- M. El prepolímero se enfría a 50°C y se introduce y agita entonces en una solución de 10,6 g de carbonato amónico en 1150 g de agua. El prepolímero no se puede dispersar sino que forma grumos y se estira a hilos.

N. El prepolímero se enfría a 50°C y después se introduce y agita en el amoníaco al 25 %. Después de 10 minutos se introduce y agita el agua de dispersión calentada a 50°C. El prepolímero no se puede dispersar. Forma grumos y se estira a hilos.

5

#### Ejemplo 9 (Ejemplo comparativo)

Mediante el ejemplo comparativo a continuación, que se realizó en analogía al ejemplo 1 de la patente US 3 756 992 se muestra que por una simple sustitución de los grupos iónicos según la prepublicación por centros hidrófilos, no iónicos, no es suficiente para obtener una dispersión de poliuretano acuosa estable.

10

#### Preparado

500 g de poliéster de ácido ftálico- ácido adípico-etilenglicol  
(índice OH 64) (PE)  
15 140 g de dispersante B (vease ejemplo 2) (DB)  
23,1 g de urea (HS)  
101,7 g de toluilendiisocianato, mezcla de isómeros 65:35 (T 65)  
258 g de formaldehído (al 30 % en agua)  
1100 g de agua

20

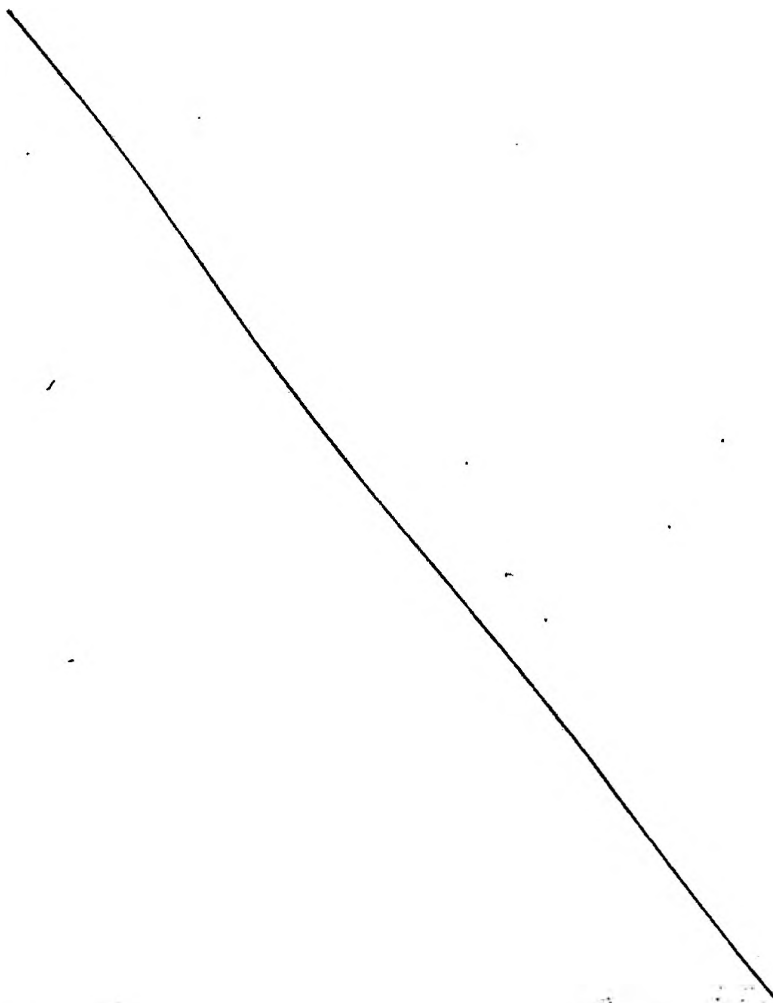
#### Realización

PE, DB y HS se presentan a 60°C y el T 65 se agrega en el transcurso de 1 minuto. La temperatura de reacción sube exotérmicamente hasta 85°C. Después de calentar a 120°C aumenta la temperatura exotérmicamente a 132°C. La fusión se agita durante 20 minutos a 130°C y después se agrega el formaldehído a 100°C. Después de agitar durante 10 minutos a 95-100°C se comienza con el goteo del agua manteniéndose

25

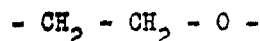
la temperatura de reacción siempre en unos  $100^{\circ}\text{C}$ . Después de que después de 7 minutos se hayan goteado 120 cc forma el prepolímero con el agua gruesos grumos que hacen imposible el continuar la agitación. Se agrega el resto del agua. La mezcla no homogénea sí bien ahora se puede agitar los grumos no se pueden desmenuzar. Se interrumpe el ensayo. El contenido en óxido etilénico asciende a un 14,6 % en peso.

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



Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de dispersiones ó soluciones acuosas de poliuretanos, que llevan grupos finales de úrea y que contienen segmentos hidrófilos no-iónicos que se pueden reticular mediante agentes de reticulación reactivos con los grupos úrea, caracterizado porque prepolímeros que llevan grupos isocianato en posición final, que (i) tienen un peso molecular medio inferior a 15 000 y (ii) contienen un 2 - 30 % en peso de unidades de óxido etilénico correspondientes a la fórmula



dispuestas en una cadena de poliéter conteniendo unidades de óxido etilénico, se hacen reaccionar a 10 hasta 70°C con una solución acuosa de amoníaco ó con una amina primaria en caso dado disuelta en agua, agregandose la solución acuosa de amoníaco ó la amina primaria en caso dado disuelta en agua al prepolímero presentado, y ascendiendo la cantidad de agua que se emplea para la disolución del amoníaco ó bién de la amina primaria con máximo a un 10 % en peso, referido a la cantidad total de la mezcla de reacción y, finalmente, terminada la reacción de adición que se desarrolla entre los grupos isocianato libres del prepolímero y el amoníaco ó bién la amina primaria agregados, el producto de reacción a obtener se agita a 10 - 17°C con agua a una dispersión ó solución acuosa al 5 hasta 65 % en peso.

2. Procedimiento para la obtención de dispersiones ó soluciones acuosas de poliuretanos, tal y como queda sustancialmente

descrito en la presente memoria.

La presente memoria consta de 25 hojas escritas a máquina  
por una sola cara

Madrid, 13 ENE. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. M. GOMEZ ACEBO Y COMPA  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

