

6 NOV. 1978

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figura en la presente descripción y según se ha tenido de la memoria adjunta.

NUMERO	461.992
FECHA DE PRESENTACION	31-8-77

10 A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 39 254.1	1.9.76	Rep. 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 OBTENCION IN SITU DE DISPERSIONES ESTABLES DE PRODUCTOS DE POLIADICION Y POLICONDENSACION.

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Artur Reischl., Hanns Peter Müller., Kuno Wagner

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dispersiones de partícula fina, estables y de viscosidad relativamente baja, de productos de poliadición de poliisocianato y aminoplastos y/o fenoplasto y/o copolímeros de los mismos en compuestos que llevan grupos hidroxilo y al empleo de tales dispersiones como componentes de partida para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

Los productos de poliadición de diisocianato dispersados en poliéteres ó poliésteres son conocidos. Según las enseñanzas de la Publicación alemana DAS 1 168 075 se hacen reaccionar los diisocianatos con alcoholes primarios bifuncionales en un poliéter ó poliéster (peso molecular 500 hasta 3000) como medio de dispersión, conteniendo los poliéteres ó bien poliésteres como mínimo 2 grupos hidroxilo (exclusivamente secundarios) en la molécula. Según la Publicación alemana DAS 1 260 142 se poliadicionan "in situ" en un polipropilenglicoléter, como agente de dispersión, compuestos que contienen grupos NCO y NH. En los procedimientos mencionados se forman dispersiones de poliuretano, poliúreas ó bien polihidrazodicarbonamidas en compuestos polivalentes, de alto peso molecular, conteniendo grupos hidroxilo, que debido a su alta viscosidad, también con reducido contenido en sólidos, se recomiendan como agente espesador para los medios auxiliares textiles ó de teñido. Así tiene una dispersión de polihidrazodicarbonamida aproximadamente al 10 (20) % en un polipropilenglicoléter, según la Publicación alemana DAS 1 260 142, una viscosidad superior a 10 000 (200 000) cP a 25°C. Esto corresponde a más de 10 (200) veces la viscosidad del agente de dispersión puro. En un ensayo de obtener una dispersión al 40 % se presenta una solidificación de la mezcla de reacción antes de terminar la poliadición. Las viscosidades ya altas con proporciones

en sólidos relativamente bajas limitan extraordinariamente las posibilidades de empleo de los productos del procedimiento, ya que en muchos terrenos de aplicación no es posible emplear para su dosificación los dispositivos dosificadores usuales. En la obtención de materiales espumados de poliuretano, para los cuales se pueden utilizar tales dispersiones según la Publicación alemana DOS 2 423 984, deben encontrarse las viscosidades de los productos de partida, por ejemplo, por debajo de unos 2500 cP; si se emplean las máquinas de alta presión principalmente empleadas.

Según las enseñanzas de las Publicaciones alemanas DOS 2 513 815, 2 550 833 y 2 550 862 es posible obtener dispersiones ampliamente libres de agua, de viscosidad relativamente baja, de poliúreas y/o polihidrazodicarbonamidas en compuestos de alto peso molecular, y en caso dado también de bajo peso molecular, que contienen grupos hidroxilo, si la reacción de poliadición se desarrolla en forma continua en mezcladores de flujo. El procedimiento tiene la desventaja de que se precisa de una técnica de dosificación y de mezcla relativamente costosa; además, en algunos casos, con altas concentraciones en sólidos, la evacuación del calor de reacción puede originar dificultades.

Según dos proposiciones más antiguas nuestras (Publicaciones alemanas DOS 2 550 796 y DOS 2 550 797) se obtienen dispersiones estables de productos de poliadición de poliisocianato en compuestos que llevan grupos hidroxilo como agente de dispersión por reacción "in situ" de poliisocianatos con compuestos aminofuncionales, donde los componentes de partida llevan en caso dado grupos iónicos, en el medio de dispersión, si la reacción se efectúa en presencia de agua. Aquí se ha descubierto sorprendentemente que la presencia de preferentemente un 7 hasta

35 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción inclusive el agua, se pueden producir dispersiones estables con la viscosidad baja deseada, también en simples aparatos agitadores. Este hallazgo es especialmente sorprendente debido a que un contenido en agua de, por ejemplo, un 10, 15 ó 20 % en peso eleva la viscosidad de un polialquilenéterglicol a 25°C a 4, 8 ó bien más de 50 veces el valor original. Al seguir aumentando el contenido de agua se desmezcla en muchos casos la solución ó la emulsión que primeramente se forma bajo separación de fases. Tanto el fuerte aumento de la viscosidad cómo también el desmezclado lo harían parecer al especialista inadecuado el empleo simultáneo de agua, que además, cómo reactante adicional pudiera perturbar en la reacción de poliadición de isocianato, para la obtención industrial de productos de poliadición de poliisocianato, de baja viscosidad, en compuestos conteniendo grupos hidroxilo.

En ulterior desarrollo de la enseñanza técnica de las mencionadas publicaciones alemanas se ha descubierto que las propiedades físicas de los materiales sintéticos de poliuretano obtenidos de las dispersiones se pueden mejorar ó bien modificar sí paralelo a la reacción de poliadición de poliisocianato ó a continuación con el agente de dispersión que lleva los grupos hidroxilo se deja desarrollar también una reacción de las sustancias capacitadas para la condensación de aminoplasto y/o fenoplasto. Se emplea aquí preferentemente el procedimiento de las Publicaciones alemanas DOS 2 550 796 y 2 550 797, ésto es, que la reacción de poliadición de poliisocianato se deja desarrollar en presencia de más de un 4% en peso, preferentemente de un 7 hasta 35 % en peso, con especial preferencia un 10 hasta 25 % en peso, de agua, referido a la mezcla de reacción inclusive el agua.

Por la Publicación alemana DOS 2 324 134 ya se conoce un procedimiento para la obtención de dispersiones de condensados de aminoplasto en compuestos polihidroxílicos orgánicos, desarrollándose "in situ" la obtención en sí conocida de los condensados de aminoplasto por oligo- ó bien policondensación de las sustancias capacitadas para la formación de aminoplásto en los compuestos polihidroxílicos orgánicos cómo medio de reacción. Un ulterior desarrollo de éste procedimiento consiste, según una proposición más antigua nuestra (Publicación alemana DOS 2 512 385) en tratar ulteriormente las dispersiones de policondensados así obtenidas en compuestos que llevan grupos hidroxilo a menos 5°C hasta más 180°C con mono- ó poliaminas, a temperatura ambiente gaseosas ó líquidas, alifáticas ó cicloalifáticas, conteniendo cómo mínimo un grupo amino primario ó secundario, ó bien con alquilhidrazinas gaseosas ó líquidas a temperatura ambiente, que llevan cómo mínimo un grupo amino primario ó secundario.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que el tamaño de partícula de los productos de policondensación dispersados son en aproximadamente 1 hasta 2 potencias de diez más pequeñas cuando la reacción de policondensación según la presente invención se efectúa en presencia del producto de poliadición de poliisocianato ó bien simultáneamente con la reacción de poliadición de poliisocianato. Se forman, por lo tanto, también de aquellos compuestos de partida dispersiones de partícula muy fina, de baja viscosidad e impecablemente estables de aquellos que según el procedimiento de la Publicación alemana DOS 2 324 134 ó bien DOS 2 512 385 no se pueden obtener dispersiones suficientemente estables. Una ventaja esencial del procedimiento de la presente invención, en comparación con el estado de la técnica discutido al principio sobre el terreno de las dispersiones

estables de productos de poliadicción de poliisocianato en compuestos polihidroxílicos, se encuentra en el esencial ensanchamiento de la base de materias primas. Según la presente invención se pueden obtener dispersiones que, por una parte, son más baratas que los productos conocidos y, por otra parte, conducen a materiales sintéticos de poliuretano con propiedades adicionalmente mejoradas ó bién modificadas.

Especialmente económica es aquella variante del procedimiento de la presente invención según la cuál la reacción de poliadicción y la reacción de policondensación se desarrollan simultáneamente una al lado de la otra. Se puede lograr de ésta manera una ulterior variación del cuadro de propiedades de las dispersiones, ya que los productos intermedios de la reacción de policondensación se incorporan en el producto de poliadicción y, a la inversa, también los productos de poliadicción con grupos finales úrea se incorporan en forma de segmento en el policondensado.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención "in situ" de dispersiones estables de productos de poliadicción y policondensación, en caso dado conteniendo grupos iónicos, en compuestos que llevan grupos hidroxilo, cómo agentes de dispersión, por reacción de

- a) poliisocianatos orgánicos con
- b) compuestos que llevan grupos amino primarios y/o secundarios y/o grupos hidroxilo primarios, en
- c) compuestos que llevan cómo mínimo un grupo hidroxilo, llevando los compuestos c) grupos hidroxilo secundarios en el caso de que, cómo compuestos b), se empleen aquellos con grupos hidroxilo primarios, en caso dado en presencia de más de un 4 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción, inclusive el agua, así

cómo en caso dado, bajo ulterior eliminación del agua en forma conocida, que se caracteriza porque simultáneamente con la reacción de poliadición del polisocianato se policondensan sustancias en el agente de dispersión c) que lleva grupos hidroxilo, capacitadas para la formación de aminoplasto y/ó fenoplasto.

También es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de dispersiones estables de productos de poliadición y policondensación, que en caso dado, llevan grupos isocianicos, en compuestos que llevan grupos hidroxilo, cómo agente de dispersión por policondensación "in situ" de sustancias capacitadas para la formación de aminoplasto y/ó fenoplasto, que se caracteriza por que la reacción de policondensación se desarrolla en un compuesto que lleva cómo mínimo un grupo hidroxilo, cómo agente de dispersión, que contiene dispersados un 1 a 50 % en peso, preferentemente un 3 a 30 % en peso, con especial preferencia un 5 a 20 % en peso, de productos de reacción de

- a) poliisocianatos orgánicos con
- b) compuestos de alto y/ó bajo peso molecular, conteniendo grupos amino primarios y/ó secundarios y/ó grupos hidroxilo.

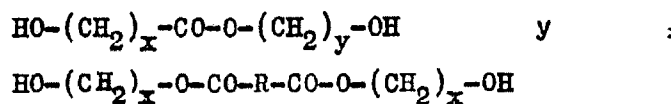
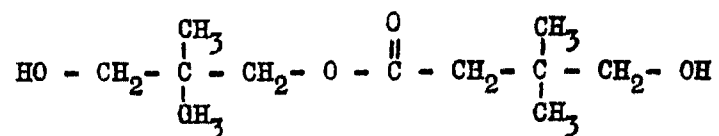
Es de considerar cómo sorprendente que, según el procedimiento de la presente invención, se puedan obtener dispersiones estables. Por una parte hubiese sido de esperar que las dispersiones estables, en sí conocidas, de los productos de poliadición de poliisocianato coagularían debido a reacciones de reticulación sí en ellas se efectuase una reacción de policondensación con ayuda de formaldehído. Por otra parte, en aquella variante del procedimiento de la presente invención en la que la reacción de poliadición y la reacción de policondensación se desarrollan simultáneamente no era de esperar, debido a las posibles reacciones secundarias de los compuestos aminofuncionales

con formaldehído, que se formasen productos reproducibles y en especial dispersiones estables de partícula fina.

Los agentes de dispersión, es decir, la fase coherente exterior, en el sentido de la presente invención, son los alcoholes que llevan 1 hasta 8, preferentemente 2 hasta 6, con especial preferencia 2 hasta 4 grupos hidroxilo primarios y/o secundarios con un peso molecular de 62 - 16000, preferentemente 62 hasta 12000, con especial preferencia 106 hasta 8000.

Son éstos, por una parte, por ejemplo, alcoholes de bajo peso molecular ó bien glicoles, con un peso molecular entre 62 y unos 400, que, en caso dado, también contienen enlaces éter, tioéter ó éster, y, por otra parte, poliésteres, poliéteres, politioésteres, poliacetales, policarbonato y poliésteramidas con pesos moleculares superiores a 400, tal y cómo se conocen para la obtención de poliuretanos. Agentes de dispersión de bajo peso molecular son, además de los monoalcoholes, tales como butanol, 2-etilhexanol, alcohol amílico y etilenglicol-monoetiléter, así cómo los dioles ó bien trioles empleados generalmente en la química de los poliuretanos cómo agentes prolongadores de cadena ó bien agentes de reticulación, tales como por ejemplo, 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) ó trimetiloletano, especialmente los glicoles con carácter hidrófilo, tales como por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y polietilenglicoles con un peso molecular hasta 400. También se pueden emplear, según la presente invención, sin embargo, los compuestos tales como dipropilenglicol, polipropilenglicoles con un peso

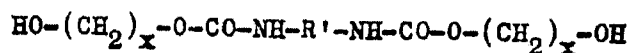
molecular hasta 400, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso molecular hasta 400, tioglicol y aceite de ricino cómo agentes de dispersión, al igual que los esteroides de las fórmulas generales



5

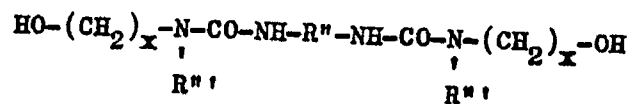
donde R significa un resto alquileo ó bien arileno con 1-10, preferentemente 2 - 6 átomos de carbono, x significa 2 - 6 e y significa 3 - 5, por ejemplo, éster de ácido  $\delta$ -hidroxibutil- $\epsilon$ -hidroxi-caprónico, éster de ácido  $\omega$ -hidroxihexil- $\delta$ -hidroxibutílico, adipinato de bis-( $\beta$ -hidroxietilo) y tereftalato de bis-( $\beta$ -hidroxietilo); así cómo los dioluretanos de fórmula general

10

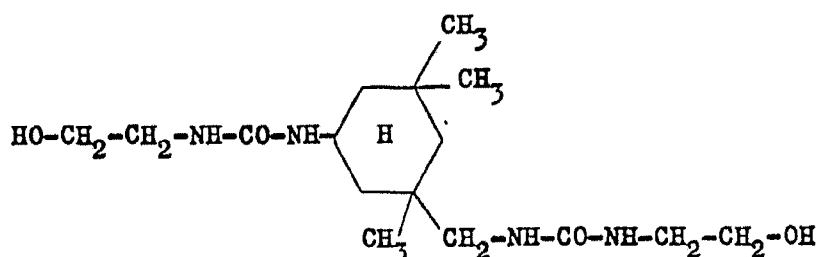


donde R' significa un resto alquileo, cicloalquileo ó arileno con 2 - 15, preferentemente 2 - 6 átomos de carbono y x representa un número entre 2 y 6, por ejemplo, 1,6-hexametilen-bis-( $\beta$ -hidroxietiluretano) ó 4,4'-difenilmetan-bis-( $\delta$ -hidroxibutiluretano); ó también diolúreas de fórmula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

15



donde R" significa un resto alquileno, cicloalquileno ó arileno con 2-15, preferentemente 2-9 átomos de carbono, R'" significa H ó CH<sub>3</sub> y x representa 2 ó 3, por ejemplo, 4,4'-difenilmetan-bis-(β-hidroxiethylúrea) ó el compuesto



Especialmente adecuados son, de entre los alcoholes de bajo peso molecular di- y trivalentes, aquellos, que en caso dado cómo mezcla ó empleando simultáneamente alcoholes de mayor peso molecular, son líquidos a temperaturas inferiores a 50°C.

Los poliésteres de alto peso molecular, que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración cómo agentes de dispersión, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente divalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de 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 ellos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido del ácido tetrahydroftálico, anhídrido del ácido hexahydroftálico, anhídrido del ácido tetracloro-

ftálico, anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido del ácido glutárico, ácido maleico, 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 bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandi-  
5 (1,6), octandi-ol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol, (1,4-bis-hidroximetil ciclohexano), 2-metil-1,3-propandi-  
10 ol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo, en posición final. También se puede emplear los poliésteres de  
15 láctonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactama ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido W-hidroxicaproico.

Los poliésteres preferentes como agentes de dispersión según la presente invención, con peso molecular más alto, se obtienen en forma conocida por reacciones de compuestos inicia-  
20 dores con átomos de hidrógeno reactivos con óxidos de alquileo, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, óxido estirénico, tetrahidrofurano ó epiclorohidrina, ó con mezclas arbitrarias de éstos óxidos alquilénicos. Frecuentemente tienen preferencias aquellos poliésteres que muestran  
25 principalmente grupos OH primarios.

Compuestos iniciadores adecuados con átomos de hidrógeno reactivos son, por ejemplo, agua, metanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) ó -(1,3), butilenglicol-(1,4) ó -(2,3), hexandi-  
30 ol-(1,6), octandi-ol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandi-ol, gli-

cerina, trimetilolpropano, hexantiol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4),  
trimetiloletano, pentaeritrita, manita, sorbita, glicósido  
metílico, azúcar de caña, fenol, fanolisononílico, resorcina,  
hidroquinona 1,2,2- ó bién 1,1,3-tris-(hidroxifenil)-etano,  
5 amoniaco, metilamina, etilendiamina, tetra- ó hexametilendi-  
amina, dietilentriamina, etanolamina, dietanolamina, trietanol-  
amina, anilina, fenilendiamina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno y  
polifenil-polimetilen-poliamina, tál y como se obtienen por  
condensación de anilina-formaldehido. Cómo iniciadores entran  
10 además en consideración también los materiales resinosos del  
tipo fenol y resol.

También son adecuados los poliésteres modificados por  
polímeros de vinilo, tál y cómo se forman, por ejemplo, por  
polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de poli-  
15 éteres (Patentes US 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695,  
Patente alemana 1 152 536), así cómo también los polibutadienos  
que llevan grupos OH.

Bajo los politioésteres séan especialmente mencio-  
nados los productos de condensación de tioglicol consigo mismo  
20 y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehido,  
ácidos aminocarboxílicos, ó aminoalcoholes. Según los co-com-  
ponentes se trata aquí en los productos de politioésteres mixtos,  
politioésterésteres ó politioeteresteramidas.

Cómo poliacetales entran en consideración los com-  
25 puestos que se obtienen de glicoles, táles cómo dietilenglicol,  
trietilenglicol, 4,4'-diacetoxi-difenildimetilmetano, hexantiol  
y formaldehido. También por polimerización de acetales cíclicos  
se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente  
invención.

30 Cómo policarbonatos que llevan grupos hidroxilo

entran en consideración aquellos de clase en sí 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, tristilenglicol ó tetratilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico ó fosgeno.

Entre las poliesteramidas y poliamidas se encuentran, por ejemplo, los condensados principalmente lineales que se obtienen, por ejemplo, de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, ó bien de sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes, saturados ó insaturados, diaminas, poli-aminas y sus mezclas.

Naturalmente se pueden emplear según la presente invención también, cómo ya se ha indicado más arriba, las mezclas de los agentes de dispersión de alto y bajo peso molecular mencionadas.

Según la presente invención tienen preferencia aquellos agentes de dispersión que no contienen agrupaciones lábiles (por ejemplo grupos éster), que durante el procedimiento de la presente invención se pueden destruir por hidrólisis ó aminólisis. Tales compuestos se mezclan convenientemente después de haber terminado las reacciones de poliadición con la dispersión terminada, altamente concentrada.

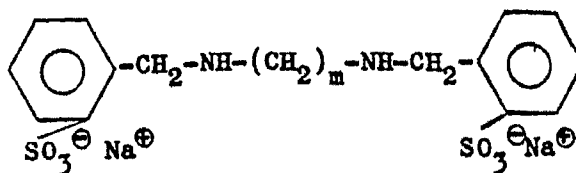
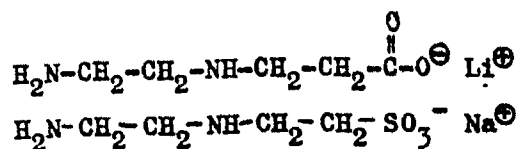
Los compuestos hidroxílicos, empleados según la presente invención cómo agentes de dispersión, ó bien sus mezclas, se han de seleccionar de manera que (en mezcla con el agua agregada según la presente invención, en caso dado compuestos OH ó preferentemente NH y en caso dado, un disolvente inerte) sean líquidos a la temperatura de reacción, es decir, se presenten cómo solución ó emulsión. La viscosidad a la temperatura de reacción deberá ascender aquí, por lo general, a menos de

20 000 cP, preferentemente a menos de 5 000 cP, para que se puedan emplear los aparatos agitadores y mezcladores usuales.

En caso de emplear simultáneamente disolventes inertes, entonces éstos serán aquellos que se puedan separar por destilación aceotrópica con agua, por ejemplo benceno y tolueno.

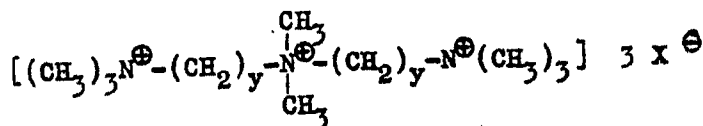
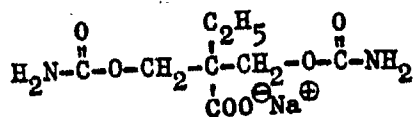
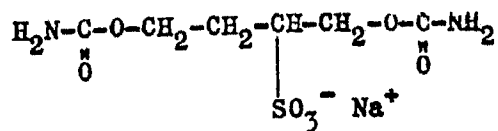
Respecto a los componentes de partida para la reacción de poliadición de poliisocianato se hace referencia a lo evidenciado en las Publicaciones alemanas DOS 2 550 796 y 2 550 797. También en el procedimiento de la presente invención se pueden emplear todos los isocianatos mono- ó bien polifuncionales allí mencionados, en caso dado conteniendo grupos iónicos, aminas, hidrazinas, hidrazidas y agentes auxiliares de emulsión a base de poliésteres. Como compuestos, que están capacitados para la formación de aminoplasto y/o fenoplasto, entran en consideración, según la presente invención, todos los compuestos que se han descrito en la Publicación alemana DOS 2 324 134. Son éstos, por una parte, los compuestos carbonilo, especialmente formaldehído, por otra parte, los compuestos de nitrógeno, tales como por ejemplo, las poliamidas de ácido policarboxílico, uretanos y poliuretanos, úreas, tioúreas, biurets, amidinas, guanidinas, melaminas, arilaminas, amoniaco (especialmente en combinación con quinonas), tal como benzoquinona como compuesto carbonilo), hidrazinas e hidrazidas y finalmente los fenoles, ó bien derivados del fenol, tales como bisfenol, cresoles de fenol ó bisfenol y formaldehído, los productos de condensación de fenol y ciclohexanona, ácidos fenol sulfónicos ó ácidos naftanil sulfónicos. Adicionalmente a los compuestos mencionados en la Publicación alemana DOS 2 324 134, sean mencionados, además, los productos de partida que llevan grupos iónicos

siguientes, para la formación de aminoplásto ó bien fenoplásto

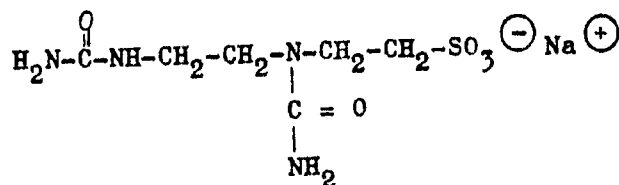


(m representa un número entero de 2 a 6, preferentemente de 2

ó 6)



(Y = 2 ó 3; X = anión arbitraria)



10

El procedimiento de la presente invención se realiza tanto continúa cómo también discontinuamente. Si la poliadicción y la policondensación se desarrollan consecutivamente entonces se emplea para la reacción de poliadicción de poliisocianato, cómo ya se ha mencionado, preferentemente el modo de trabajo descrito en las Publicaciones alemanas DOS 2

15

550 796 y 2 550 797. A continuación se policondensan los compuestos capacitados para la formación de aminoplástico ó bien fenoplasto según el método descrito en la Publicación alemana DOS 2 324 134 en la dispersión obtenida en la primera etapa del procedimiento de la presente invención de productos de poli-  
5 adición de poliisocianato en los compuestos que llevan grupos hidroxilo. Los productos del procedimiento se pueden tratar a continuación con compuestos alifáticos ó cicloalifáticos, gaseosos ó líquidos, que lleven cómo mínimo un grupo amino  
10 primario ó secundario, tal y cómo se describe en la Publicación alemana DOS 2 512 385, para retirar las restantes cantidades de formaldehído libre perturbador.

Así mismo es posible, pero menos preferente por razones económicas, desarrollar la reacción de policondensación en dispersiones que se han obtenido según la Publicación alemana DOS 2 550 860. Tales dispersiones se obtienen si se mezclan dispersiones acuosas terminadas de productos de poli-  
15 adición de poliisocianato con compuestos que llevan grupos hidroxilo y a continuación, en caso dado, se retira el agua. Respecto a los componentes de partida que entran en consideración para ésta variante del procedimiento de la presente invención, se hace referencia a la descripción en la Publicación  
20 alemana DOS 2 550 860.

La estabilidad al almacenamiento, el tamaño de partículas y la distribución de la granulometría de los productos de condensación dispersados según la presente invención en los compuestos polihidroxílicos y, en relación con ésto, la viscosidad final de las dispersiones se influyen por la clase y cantidad del catalizador empleado, la concentración de hidrógeno e iones de sal, la cantidad del agua empleada y la forma  
25  
30

de llevar la temperatura. Naturalmente influyen todos éstos parámetros también la reacción de poliadición de poliisocianato. Como ya se ha mencionado, se pueden incorporar productos intermedios de la condensación de aminoplasto en los correspondientes poliuretanos y viceversa. A pesar de todas éstas posibles complicaciones el procedimiento de la presente invención se puede realizar en forma sorprendentemente sencilla, tanto en la variante de una sola etapa como también en la variante de dos etapas (en forma continua pero también discontinua), pudiéndose optimar con relativa rapidez por el especialista.

Ventajoso para el desarrollo de la reacción de condensación es sí el formaldehído y los compuestos amino-funcionales no se agregan a la mezcla de reacción por separado, sino en forma de una "solución reactiva" preparada directamente antes, por mezcla de éstos componentes. La condensación en estas soluciones reactivas deberá haber progresado en el momento de su adición a la mezcla de reacción, donde simultáneamente se desarrolla también la poliadición de poliisocianato, de manera que su viscosidad se encuentre a 25°C por debajo de 10.000 cP, preferentemente por debajo de 8000 cP. Para evitar la formación de aglomerados durante las reacciones de policondensación ha demostrado ser especialmente ventajoso emplear compuestos amino que lleven grupos iones, preferentemente bifuncionales (en caso dado, también solo proporcionalmente junto con compuestos amino no iónicos). El mismo efecto ventajoso le tiene también el empleo simultáneo de dispersiones de poliuretano iónicas en la mezcla de reacción.

El procedimiento de una sola etapa (policondensación simultánea y poliadición) tiene preferencia según la presente invención no solo debido a sus costes de realización más redu-

cidas, sino también porque, sorprendentemente, en éste caso la calidad de los productos de reacción se influencia solo reducidamente por eventuales oscilaciones en las condiciones de reacción, lo que en escala industrial garantiza una reproducibilidad segura dentro de estrechas tolerancias de calidad. Además, la incorporación alternativa de productos intermedios de aminoplasto ó bien de poliuretano en los policondensados, ó bien productos de poliadición, tiene una influencia sinérgica positiva sobre la calidad de los productos finales de poliuretano obtenidos de las dispersiones según la presente invención. Estos materiales sintéticos de poliuretano muestran unas propiedades mecánicas claramente mejoradas, mayor resistencia a los agentes atmosféricos y un comportamiento mejorado a la inflamación.

Según otra variante preferente del procedimiento de la presente invención, se realiza la reacción de policondensación y/o reacción de poliadición en forma continua en un dispositivo estático donde los componentes de partida se mezclan íntimamente entre sí, de manera que las posibles reacciones se desarrollen con gran velocidad y a continuación se retiran los productos de partida sin reaccionar, ó bien los componentes volátiles, por evaporación del recinto de procesamiento aportándose el calor de evaporación por el calor de reacción de la poliadición ó bien policondensación..

El contenido en sólidos total de las dispersiones preparadas según la presente invención se encuentra por lo general entre un 2 y 60 % en peso, preferentemente entre un 10 y 40 % en peso. La proporción de cuerpos sólidos entre poli-condensado y producto de poliadicción se encuentra aproximadamente entre 1 : 10 y 10 : 1, preferentemente entre 3 : 7 y 7 : 3. Realizando simultáneamente la poliadicción y la poli-condensación no es posible, como más arriba se ha explicado con más detalle, una diferenciación exacta entre el producto de condensación de formaldehído y el producto de poliadicción de poliisocianato.

Las dispersiones obtenidas según el procedimiento de la presente invención se pueden hacer reaccionar como compuestos polihidroxicos " modificados", de bajo ó bien alto peso molecular, en forma en si conocida, junto con poliisocianatos de la clase arriba mencionada, en caso dado junto con compuestos polihidroxicos no modificados ó bien poliaminas, hidrazinas ó hidrazidas de la clase arriba mencionada como agentes prolongadores de cadena y, en caso dado, agentes de propulsión, catalizadores y ulteriores aditivos, a materiales sintéticos de poliuretano con propiedades mecánicas mejoradas. Como ejemplos sean mencionados los materiales espumados, elastómeros, revestimientos y recubrimientos homogéneos y porosos, lacas y poliuretanos de elaborabilidad termoplástica. Además, los productos del procedimiento pueden ser y también como tales, ó bien despues de reacción con un exceso de poliisocianato a prepolímeros " modificados" para la obtención de dispersiones acuosas de poliuretano según procedimientos conocidos.

La obtención de los materiales sintéticos de poliuretano a partir de las dispersiones de policondensado/producto

de poliadición obtenible según la presente invención es asimismo objeto de la invención.

Para las mejoras de propiedades que producen los productos del procedimiento de la presente invención en los materiales sintéticos de poliuretano preparados de silos (ante todo resistencia al recalado mejorada) es de especial importancia también el tamaño de partículas de los productos de poliadición dispersados. Así, por ejemplo, al emplear dispersiones de poliéter como producto de partida para la obtención de materiales espumados de poliuretano, deberá encontrarse el diámetro de las partículas del material de relleno muy por debajo de las dimensiones de los puentes de las células (20-50  $\mu\text{m}$ ). En los recubrimientos de poliuretano deberán ser las partículas asimismo tan pequeñas que también en aplicaciones muy delgadas se obtengan recubrimientos igualados con superficie lisa.

Según el procedimiento de la presente invención se forman ahora ventajosamente dispersiones cuyo tamaño de partícula de 0,01-5  $\mu\text{m}$  ó bien preferentemente 0,1-1  $\mu\text{m}$  corresponde muy bien a las exigencias de la técnica de aplicación.

Los ejemplos a continuación explican el procedimiento de la presente invención. Si no se indica otra cosa, las indicaciones numerales se entenderán como partes en peso o bien por cientos en peso.

#### EJEMPLO 1

Obtención continua de una dispersión al 10% de polihidrazo-dicarbonamida/polimetilénúrea en un poliéter ramificado por poliadición y policondensación simultánea. Proporción PHD: polimetilénúrea = 1 : 1.

Receta:

5 El Recipiente B 1 contiene una mezcla de 6770 partes en peso de un poliéster iniciado con trimetilolpropano de óxido propilénico y óxido etilénico (índice OH 31; 70% de grupos OH primarios; a continuación denominado "polieter III") como agente de dispersión

90 partes en peso de monohidrato de hidrazina (al 99%)  
600 partes en peso de una solución acuosa al 50% de úrea  
20 partes en peso de ácido fosfórico al 85% y  
11 partes en peso de lejía sódica l-n

10 El Recipiente B 2 contiene

310 partes en peso de diisocianato T 80

El Recipiente B 3 contiene

450 partes en peso de una solución acuosa al 37% de formaldehído.

15

TABLA II

Recipiente	Dosificación partes en peso/ minutos)	temperatura (°C)
B 1	74,54	T 1 = 90-100
B 2	3,08	T 2 = 20
B 3	4,46	T 3 = 20

Condiciones de Reacción:

20 El modo de trabajo es esencialmente análogo al ejemplo 5 en el mezclador M 1 se inicia sin embargo la reacción de poliadición de diisocianato, inmediatamente después se dosifica en M 2 la solución de formaldehído ó coaxial al centro de la mezcla de reacción fluyente. La presión previa en el tubo de flujo de reacción asciende a 2 hasta 3 bar, la temperatura del baño de silicona a 120 hasta 130°C y la temperatura del apa

rato separador a 90 hasta 110°C. Al recipiente separador se ha aplicado un vacío de 10 hasta 12 tor.

La dispersión al 10%, anhidro, estable tiene a 25°C una viscosidad de 1040 cP.

5 EJEMPLO 2

Obtención discontinua de una dispersión al 20% PHD/aminoplasto bajo reacción de poliadición de poliisocianato y policondensación de desarrollo simultáneo. Proporción en sólidos = 1 : 1.

10 Receta:

888 partes en peso de poliéter I como agente de dispersión;

2 partes en peso de ácido fosfórico al 85%;

1 parte en peso de lejía sódica 1-n;

27,22 partes en peso de monohidrato de hidrazina (al 99%);

15 93,76 partes en peso de diisocianato T 80;

solución reactiva compuesta de

60 partes en peso de dimetilolúrea

30 partes en peso de urea y

21 partes en peso de melamina en

20 118 partes en peso de agua.

Condiciones de Preparación:

En un aparato agitador se mezclan entre sí el agente de dispersión y la solución reactiva preparada inmediatamente antes y la mezcla se calienta rápidamente a 80°C. Después se agregan la hidrazina, ácido fosfórico y la lejía sódica y directamente a continuación se introduce el diisocianato tan rápidamente de manera que la mezcla de reacción hierva bajo reflujo. Después de la adición total del diisocianato se separa el agua bajo destilación a presión reducida. Hacia el final de la destilación se sube la temperatura durante unos 15 minutos

25

30

a 110 hasta 130°C. La dispersión de partícula fina al 20 (10)% tiene a 25°C una viscosidad de 5350 (1780) cP.

EJEMPLO 3

5 Obtención de una dispersión al 20% de PHD/  
aminoplasto en una mezcla de poliéter.

Sí la reacción de poliadición-policondensación simultánea descrita en el ejemplo 7 se desarrolla en una mezcla de poliéter I y el poliéter II (1:1) se obtiene una dispersión estable que al 20 (10)% tiene una viscosidad de 3900 (920) cP/25°C.

EJEMPLO 4

671 partes en peso de poliéter III;  
3,0 partes en peso de ácido acético;  
20,2 partes en peso de monohidrato de hidrazina (al 99%);  
.15 69,6 partes en peso de diisocianato T 80;  
solución reactiva de  
60,0 partes en peso de úrea;  
11,3 partes en peso de -caprolactama y  
85,1 partes en peso de solución acuosa al 37% de formaldehído  
20 en  
34,0 partes en peso de agua.

El modo de trabajo es análogo al ejemplo 7

La dispersión al 20 (10) % que se forma presenta un ligero efecto de Tyndall y tiene a 25°C una viscosidad de 5900 (1390) cP.

25 EJEMPLO 5

Obtención discontinua de una dispersión al 20% de polihidrazo-dicarbonamida/polimetilénúrea, en un poliéter ramificado por poliadición y policondensación simultáneas

Proporción PHD: PHHS = 1 : 1

30 Receta:

5710 partes en peso de polietar I como agente de dispersión;

175 partes en peso de monohidrato de hidrazina (al 99%);

230 partes en peso de agua;

603 partes en peso de diisocianato T 80;

5 solución reactiva compuesta de

600 partes en peso de úrea y

770 partes en peso de solución acuosa al 37% de formaldehido;

Condiciones de Preparación:

10 En un aparato de caldera provista de agitador con refrigerador de reflujo se calientan el agente de dispersión y el monohidrato de hidrazina diluido con agua bajo agitación a 90°C y el diisocianato I 80 y simultáneamente, pero por separado, la solución reactiva mantenida a 20°C se introducen tan rápidamente bajo fuerte turbulencia en la fase líquida de manera que la mezcla de reacción hierva débilmente bajo reflujo. La adición del diisocianato por una parte y de la solución reactiva por otra parte se efectúa en una proporción cuantitativa tal de manera que la adición comience y termine en forma equivalente.

20 El agua se separa a continuación por destilación bajo presión reducida a 80 - 100°C  
La dispersión de partícula fina al 20 (10) % tiene a 25°C una viscosidad de 7750 (2150) cP.

25 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

5 1.- Procedimiento para la obtención in situ de dispersiones estables de productos de poliadición y policondensación, en caso dado conteniendo grupos iónicos, en compuestos que llevan grupos hidroxilo, como agentes de dispersión, ca  
10 racterizado porque se hacen reaccionar a) poliisocianatos orgánicos con b) compuestos que llevan grupos amino primarios y/o secundarios y/o grupos hidroxilo primarios en c) compuestos que llevan como mínimo un grupo hidroxilo, llevando los compues  
15 tos c) grupos hidroxilo secundarios en el caso de que cuando compuestos b) se emplean aquellos con grupos hidroxilo primarios, en caso dado en presencia de más de un 4% en peso de agua, refe  
rido a la mezcla de reacción inclusive el agua, así como, en ca  
so dado, bajo ulterior eliminación del agua en forma conocida, policondensándose simultáneamente con la reacción de poliadición de poliisocianato sustancias en el agente de dispersión c) que  
20 lleva grupos hidroxilo, capacitados para la formación de amino plasto y/o fenoplasto.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de policondensación y en caso dado también la reacción de poliadición de poliisocianato se desarrolla en forma continua en un reactor tubular.

25 3.- Procedimiento para la obtención in situ de dispersiones estables de productos de poliadición y policondensación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 JUN. 1978

BAYER ~~AKTIENGESELLSCHAFT~~

J. M. GOMEZ ACEBO Y PUNDO

v. p. Firmado: J. Suarez Diaz

