

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 - 464014	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	10-11-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 51 506.0	11 de Noviembre de 1976	República Federal Alemana

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

24 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANOS DISPERSABLES EN AGUA

71 SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Klaus Noll, Klaus Nachtkamp Josef Pedain

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Gomez-Acebo

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

UNE A. 4 MOD. 3105

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUN. 1978

Las dispersiones acuosas de poliuretanos o poliuretánúreas ya se conocen desde hace tiempo (veáse por ejemplo *Angewandte Chemie*, 82 (1970) páginas 53 hasta 63; publicación alemana DOS 2.314.512 o 2.314.513) y poseen un alto nivel de calidad.

5.

A este alto nivel contribuye, no en último lugar, el hecho de que muchas de estas dispersiones están libres de emulsionantes. Estas contienen centros hidrófilos incorporados por vía química que producen la autoemulsionabilidad de los elástomeros en otro caso hidrófobos. Esta vía de provocar la autoemulsionabilidad tiene dos ventajas esenciales, en comparación con el empleo de emulsionantes:

10.

- 1) Se necesitan menos centros hidrófilos
- 2) El emulsionante incorporado no puede migrar fuera de los productos moldeados producidos por tales dispersiones elásticas. Generalmente esto tiene una importante influencia sobre las propiedades generales del producto.

15.

Especialmente la primera de estas dos características reduce considerablemente la sensibilidad al agua de los productos moldeados obtenidos de los poliuretanos autoemulsionados.

20.

Entre los poliuretanos no iónicos mencionados en último lugar, dispersables en agua, se incluyen especialmente los poliuretanos o bien poliuretánúreas que contienen unidades de óxido polietilénico en cadenas laterales según la publicación alemana DOS 2.314.512 y 2.314.513.

25.

Las dispersiones de estos poliuretanos poseen, según la naturaleza del centro hidrófilo, distintas propiedades características. Así, las dispersiones ionómeras de poliuretano son estables contra el calor hasta su punto de ebullición.

30.

ción debido a que los grupos salinos contenidos en ellas, en su solubilidad, prácticamente no dependen de la temperatura, por el contrario, las dispersiones no iónicas coagulan ya al calentar a una temperatura media (unos 60°C) ya que las cadenas laterales de óxido polietilénico a temperatura más alta pierden lentamente su solubilidad en agua. Contrario a los ionómeros, estas dispersiones son resistentes a la adición de cantidades virtualmente ilimitadas de electrolitos y por lo tanto también estables después de la congelación y descongelación.

La sensibilidad a los electrolitos es especialmente alta en los poliuretanos catiónicos. Los poliuretanos dispersados en agua, conteniendo grupos amonio cuaternarios o grupos sulfonio terciarios coagulan inmediatamente, también cuando se agrega solo una cantidad muy reducida de un electrolito con iones monovalentes, tales como cloruro sódico en solución acuosa. Debido a esta propiedad va la obtención y aplicación de dispersiones de poliuretano catiónicas ligada a problemas especiales. Así, por regla general, se ha de emplear para su preparación un agua que esté ampliamente liberada de iones. El agua "dura" causa unas partículas dispersadas indeseablemente bastas o una coagulación parcial. La pigmentación de las dispersiones catiónicas resulta frecuentemente difícil ya que los iones adsorbidos en la superficie de los pigmentos dificultan la incorporación de los pigmentos y producen falta de homogeneidad. La extraordinaria sensibilidad de las dispersiones de poliuretano catiónicas con respecto a los aditivos de las más distintas clases a dificultado mucho el empleo industrial o hasta le ha imposibilitado. Por otra parte muestran las dispersiones catiónicas unas propiedades deseables,

por ejemplo, una muy buena adhesión sobre los más distintos sustratos y una capacidad de formación de película combinada con alta dureza.

5. Mediante la presente invención se ponen ahora a disposición nuevos poliuretanos dispersables en agua que, en forma de su dispersión acuosa, presentan tanto la ventaja de una excelente estabilidad a la congelación y a los electrolitos, como también la ventaja de una muy buena estabilidad a la temperatura. Como se ha podido descubrir, sorprendentemente, se logra la obtención de tales elastómeros de poliuretano dispersables en agua si en el poliuretano se incorporan tanto cadenas hidrófilas conteniendo unidades de óxido etilénico en posición final como también grupos iónicos.

10. Esto es ciertamente sorprendente ya que se descubrió que las mezclas de dispersiones acuosas de poliuretanos iónicos y no iónicos no presentan en forma alguna una combinación de estas propiedades deseables. Tales mezclas presentan por el contrario, ante todo, las desventajas de los componentes individuales.

15. Mediante la incorporación de segmentos de poliéter hidrófilos en los finales de la cadena principal del polímero se logra una protección extraordinariamente eficaz de los poliuretanos iónicos, especialmente catiónicos, contra los efectos de los electrolitos. Las dispersiones ya no son precipitadas por solución de cloruro sódico diluida.

20. En comparación con los productos en los cuales los segmentos de poliéter hidrófilos están repartidos estadísticamente a través de toda la cadena principal del polímero se destacan las dispersiones, según la presente invención, por un comportamiento reológico especialmente favorable. Las partí-

culas dispersadas están solo moderadamente esponjadas y esto esencialmente solo en la zona marginal, lográndose así una buena relación entre el contenido de sólidos en la dispersión y su viscosidad. Las dispersiones al 50% tienen aún buena fluidez.

5.

Otro sorprendente hallazgo es que en una incorporación combinada de grupos iónicos y grupos hidrófilos no iónicos en posición final se puede mantener considerablemente inferior la concentración total de grupos hidrófilos a como es posible con la incorporación exclusiva de grupos iónicos o bien no iónicos, sin modificar por ello desventajosamente el cuadro de propiedades físicas de las dispersiones. La granulometría de las partículas dispersadas en una dispersión acuosa de poliuretano está estrechamente ligada a la concentración de los grupos hidrófilos en el poliuretano dispersado, y esto, en el sentido de que contra mayor sea el número de grupos hidrófilos incorporados en la molécula, más finamente estará, por lo general, dividida la dispersión de poliuretano.

10.

Así, por ejemplo, para preparar una dispersión teniendo un diámetro de partícula medio de T es necesario incorporar en el poliuretano a dispersar un contenido mínimo de x % en peso de $-SO_3^{\ominus}$ o un contenido mínimo de y % en peso de unidades de óxido polietilénico en posición final. Una mezcla de partes iguales de ambas dispersiones contendría, por lo tanto, con un diámetro de partícula medio T, como mínimo 0,5 x % en peso de $-SO_3^{\ominus}$ y 0,5 y % en peso de unidades de óxido polietilénico en posición final, referido al poliuretano dispersado. Sin embargo, según la presente invención, se ha descubierto que, por ejemplo, si se incorporan simultáneamente $-SO_3^{\ominus}$ y unidades de

15.

20.

25.

30.

óxido polietilénico en posición final en un poliuretano por lo

- demás correspondiente es posible la preparación de dispersiones de poliuretano con un diámetro de partícula medio máximo T mediante incorporación de proporciones considerablemente inferiores a 0,5 x % en peso de $-SO_3^{\ominus}$ y 0,5 y % en peso en unidades de óxido polietilénico en posición final. Esto tiene distintas ventajas. En primer lugar el poliuretano, en sí hidrófobo, se ha de modificar químicamente en grado mucho más reducido. Al reducir la proporción de centros hidrófilos se reduce la tendencia a la recepción de agua bajo esponjamiento en los revestimientos preparados de tales dispersiones de poliuretano, y se reduce la pérdida de resistencia mecánica en estado húmedo, que nunca se puede evitar totalmente en tales dispersiones. Esto es muy ventajoso, especialmente al emplear las dispersiones de poliuretano según la presente invención para la preparación de revestimientos elásticos sobre sustratos textiles.
- 5.
- 10.
- 15.

El objeto de la presente invención son, por lo tanto, elastómeros de poliuretano dispersables en agua con constitución molecular esencialmente lineal, caracterizados por

20. a) cadenas de óxido polialquilénico-poliéter en posición final con un contenido en unidades de óxido etilénico de un 0,5 hasta 10% en peso, referido a la totalidad del poliuretano, y b) un contenido en grupos $=N^{\ominus}$, $-S^{\ominus}$, $-COO^{\ominus}$ o $-SO_3^{\ominus}$ de 0,1 hasta 15 miliequivalentes por 100 g.

25. Objeto de la presente invención son también las dispersiones acuosas de estos elastómeros de poliuretano.

Objeto de la presente invención es finalmente también el procedimiento preferente para la obtención de los elastómeros dispersables en agua según la presente invención con estructura molecular esencialmente lineal, por reacción de

30.

- diisocianatos orgánicos con compuestos orgánicos que llevan átomos de hidrógeno reactivos en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato, difuncionales, en posición final, del peso molecular entre 300 hasta 6000, bajo empleo simultáneo de los componentes de sintetización que garanticen la dispersabilidad de los poliuretanos, con grupos hidrófilos, o bien grupos transformables en tales grupos hidrófilos, donde la transformación como mínimo parcial de los grupos mencionados en último lugar en grupos hidrófilos se efectúa durante,
5. o a continuación de la reacción de poliadición, así como en caso dado bajo empleo simultáneo de los agentes prolongadores de cadena, usuales en la química de los poliuretanos, con un peso molecular inferior a 300, así como, en caso dado, bajo empleo simultáneo de los agentes auxiliares y aditivos usuales en la química de los poliuretanos, caracterizado porque como componente de sintetización con grupos hidrófilos, o bien con grupos transformables en grupos hidrófilos se emplean simultáneamente tanto
- 10.
- 15.
20. a) Monoisocianatos y/o compuestos monofuncionales, en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato, con un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, con cadenas hidrófilas que llevan unidades de óxido etilénico, como
25. b) Mono- o diisocianatos y/o compuestos mono- o difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato, con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, con grupos iónicos o grupos transformables en grupos iónicos,
30. dimensionándose la clase y cantidad, o bien grado de neutralización o cuaternización de los componentes a) y b), de manera

que en el poliuretano finalmente obtenido estén presentes un 0,5 hasta 10% en peso de unidades de óxido etilénico incorporadas en la posición final y 0,1 hasta 15 miliequivalentes por 100 g de grupos iónicos.

5. Diisocianatos orgánicos adecuados para el procedimiento preferente, arriba mencionado, para la obtención de los elastómeros de poliuretano según la presente invención son aquellos de fórmula general $R(NCO)_2$, donde R significa un resto orgánico, tal y como se obtiene por la eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato orgánico del peso molecular entre 112 y 1000, preferentemente, 140 y 400. Diisocianatos especialmente preferentes, adecuados para el procedimiento de la presente invención son aquellos de la fórmula general indicada donde R significa un resto hidrocarburo divalente con 4-18 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático divalente con 5-15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático divalente con 6-15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7-15 átomos de carbono. Representantes típicos de los diisocianatos orgánicos preferentemente adecuados para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano o también los diisocianatos aromáticos, tales como 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, las mezclas compuestas de estos isómeros, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-diisocianatonaftalina, etc.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Los compuestos que llevan grupos reactivos con respecto al isocianato, en posición final, difuncionales, en

el sentido de la poliadición de isocianato, del peso molecular 300-6000, preferentemente 500-3000, son especialmente

5. 1. los dihidroxi-poliésteres, en sí conocidos en la química de los poliuretanos, de ácidos dicarboxílicos, tales como ácidos succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, etc. y dioles, tales como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol-1,2, propilenglicol-1,3, dietilenglicol, butandiol-1,4, hexandiol-1,6, octandiol-1,8, neopentilglicol, 2-metilpropandiol-1,3, o los distintos bishidroximetilciclohexanos isómeros;
10. 2. las polilactonas en sí conocidas en la química de los poliuretanos, tal como por ejemplo los polímeros de la ϵ -caprolactona iniciada sobre los alcoholes divalentes arriba mencionados;
15. 3. los policarbonatos en sí conocidos en la química de los poliuretanos, tal y como se obtienen, por ejemplo, de los dioles arriba mencionados con diarilcarbonatos o fosgeno;
20. 4. los poliéteres en sí conocidos en la química de los poliuretanos, tales como los polímeros obtenidos por ejemplo empleando moléculas iniciadoras divalentes, tales como agua, los dioles arriba mencionados o las aminas que llevan dos enlaces N-H, o bien los copolímeros del óxido estirénico, óxido propilénico, tetrahidrofurano, óxido butilénico o epíclorohidrina. También se puede emplear proporcionalmente
25. óxido etilénico, bajo la condición de que el poliéter empleado contenga como máximo un 10% en peso de óxido etilénico. Por lo general se emplean sin embargo aquellos poliéteres que se obtuvieron sin el empleo simultáneo de óxido
30. etilénico;

- 5. los politioéteres, politioéteres mixtos, ésteres de politioéter;
- 6. los poliacetales en sí conocidos en la química de los poliuretanos, por ejemplo, de los dioles arriba mencionados y formaldehído; así como
- 7. ésteres de poliéter difuncionales, en posición final, que llevan grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato.

10. Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención dihidroxipoliésteres, dihidroxipolilactonas, dihidroxipoliéteres y dihidroxipolicarbonatos.

15. En principio, sin embargo, los compuestos de la presente invención se pueden obtener también sin el empleo simultáneo de compuestos polihidroxilícos de mayor peso molecular, es decir, exclusivamente empleando diisocianatos y reactantes de bajo peso molecular (peso molecular inferior a 300).

20. Como prolongadores de cadena a emplear simultáneamente en el procedimiento de la presente invención para la obtención de los poliuretanos autodispersables, con un peso molecular inferior a 300, entran en consideración, por ejemplo, los dioles de bajo peso molecular descritos para la obtención de los dihidroxipoliésteres, o también las diaminas, tales como diaminoetano, 1,6-diaminohexano, piperacina, 2,5-dimetilpiperacina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diaminodíciclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-propilendiamina o también hidrazina, hidrazidas de aminoácido, hidrazidas de ácidos semicarbacidocarboxílicos, bis-hidrazidas y bis-semicarbazidas.

30. Además de los componentes de sintetización di-

funcionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato mencionados se pueden emplear simultáneamente, en casos especiales, donde se desee una ramificación más reducida de los poliuretanos, también los componentes de sintetización tri-o polifuncionales, conocidos en la química de los poliuretanos, en proporciones reducidas. Sin embargo, éstos se deberán emplear solo en la medida de manera que el promedio de las funcionalidades de los componentes de partida no sea superior a 2,1.

10. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear simultáneamente

15. a) monoisocianatos arbitrarios y/o compuestos monofuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato con cadenas hidrófilas que lleven unidades de óxido etilénico y

20. b) mono- o diisocianatos arbitrarios y/o compuestos mono-o difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, con grupos iónicos o grupos transformables en grupos iónicos.

Componentes de sintetización hidrófilos preferentes para la incorporación de cadenas que lleven unidades de óxido etilénico hidrófilo en posición final son los compuestos de fórmula



y/o los compuestos de fórmula



Componentes de sintetización a) especialmente preferentes son aquellos de la fórmula (I) mencionada en pri-

mer lugar.

En las fórmula (I) y (II) significan

- R un resto divalente, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato de fórmula $R(NCO)_2$ de la clase anteriormente mencionada,
5. R' un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo insustituido con 1 a 4 átomos de carbono,
10. X un resto, tal y como se obtiene por eliminación del átomo de oxígeno en posición final de una cadena de óxido polialquilénico, con 5 a 90, preferentemente 20 a 70 miembros de cadena, que se componen como mínimo en un 40%, preferentemente como mínimo en un 65% de unidades de óxido etilénico y que además de unidades de óxido etilénico pueden representar
15. unidades de óxido propilénico, óxido butilénico u óxido estirénico, teniendo preferencia entre las mencionadas en último lugar las unidades de óxido propilénico,
- Y e Y' preferentemente oxígeno o también $-NR''-$, donde R'' con respecto a su definición corresponde a R', o en el caso de
20. Y' también puede significar hidrógeno
- Z significa un resto que en su significado corresponde a la definición de Y.

- Preferentemente se emplean los poliéteres monofuncionales, sin embargo, solo en cantidades molares de $\leq 10\%$,
25. referido al poliisocianato empleado; se garantiza así la sintetización de alto peso molecular deseada de los elastómeros de poliuretano. Al emplear mayores cantidades molares de poliéteres de óxido alquilénico monofuncional es ventajoso el empleo simultáneo de compuestos trifuncionales que lleven átomos
30. de hidrógeno reactivos con respecto al isocianato, sin em-

- bargo, bajo la condición de que el promedio de la funcionalidad de los compuestos de partida no sea superior a 2,1. La obtención de los componentes de sintetización monofuncionales hidrófilos se efectúa en analogía a aquellos de la publicación alemana DOS 2.314.512 o 2.314.513 o bien patente US 3.905.029 o 3.920.598 por alcoxilación de un iniciador monofuncional, tal como por ejemplo n-butanol o N-metil-butilamina empleando óxido etilénico y, en caso dado, un ulterior óxido alquilénico, tal como por ejemplo óxido propilénico, así como en caso dado ulterior modificación, sin embargo, menos preferente, de los poliéteralcoholes monovalentes así obtenibles por reacción con cantidades en exceso de diisocianatos o bien por reacción con NH_3 a los correspondientes aminopoliéteres primarios.
- 5.
- 10.

- Componentes de sintetización b) esenciales para la presente invención, son por ejemplo los representates mono- o difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato mencionados por ejemplo en la patente US 3.479.310, columna 4, línea 11 hasta columna 5 línea 5, o bien los correspondientes compuestos con grupos salinosos obtenibles por neutralización sencilla o cuaternización. Agentes de neutralización o de cuaternización adecuados son, por ejemplo, los compuestos mencionados en la indicada patente US en la columna 6, líneas 14 hasta 33.
- 15.
- 20.

- Para la incorporación de grupos sulfonio terciarios en el poliuretano se emplean, como componentes de sintetización los compuestos mencionados, por ejemplo, en la patente US 3.419.533, columna 3, línea 75 hasta columna 4, línea 51.
- 25.

- Fundamentalmente no tiene importancia la forma en que los centros catiónicos se incorporen en el poliuretano.
- 30.

5. Así se puede, por ejemplo, además de según los métodos mencionados en ambas patentes, preparar también un poliuretano que lleve grupos epoxi o un prepolímero de NCO y, por reacción del grupo epoxi con una amina primaria o secundaria, introducir el centro básico que, a continuación, por un ácido inorgánico u orgánico o un agente de alquilación se transforma en la forma salina.

10. Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención como componente de sintetización de los dioles alifáticos que llevan grupos sulfonato de la clase descrita en la solicitud de patente alemana P 24 46 440.2 o diaminosulfonatos de fórmula



15. donde A y B representan restos hidrocarburo alifáticos con 2 hasta 6 átomos de carbono, preferentemente en cada caso un resto etileno, y donde cat significa un catión amonio, en caso dado sustituido, o, preferentemente, un catión de sodio o potasio.

20. En el procedimiento de la presente invención se selecciona la clase y cantidad de los componentes a) de manera que en los poliuretanos de la presente invención estén presentes un 0,5 hasta 10, preferentemente un 2 hasta 8 % en peso de unidades de óxido etilénico $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ incorporada en las cadenas de óxido alquilénico en posición final. La clase y cantidad o bien el grado de neutralización o cuaternización del componente b) se selecciona en el procedimiento de la presente invención de manera que en los poliuretanos de la presente invención se encuentren presentes 0,1 hasta 15 miliequivalentes por 100 g, preferentemente 0,4 hasta 12 miliequivalentes por 100 g de grupos $=\text{N}^\oplus$, $-\text{S}^\oplus$, $-\text{COO}^\ominus$ ó $-\text{SO}_3^\ominus$. Prefe-

25.

30.

5. rentemente se encuentra la suma del número de miliequivalentes de grupos iónicos incorporados por 100 g de poliuretano + en número de "Pseudomiliequivalentes" de unidades de óxido etilénico incorporadas por 100 g de poliuretano entre 5 hasta 30 y con especial preferencia entre 8 y 25.

10. Bajo un "pseudomiliequivalente" de unidades de óxido etilénico incorporadas en posición final se ha de entender aquí la cantidad de unidades de óxido etilénico incorporadas dentro de una cadena de óxido polialquilénico que para la dispersabilidad del poliuretano en agua suministra la misma aportación como un miliequivalente de grupos iónicos incorporados. En las dispersiones acuosas de poliuretano depende el diámetro de partícula medio de las partículas de poliuretano dispersadas de la concentración de los centros hidrófilos incorporados en el poliuretano. Así aumenta, por lo general, el tamaño medio de partícula, con constitución por lo demás análoga del poliuretano, según baja la concentración de centro hidrófilos. Como se ha averiguado después de detallados estudios por el solicitante se puede sustituir en un poliuretano arbitrario, dispersable en agua, modificado exclusivamente en forma iónica, con constitución de la molécula por lo demás totalmente análoga, los grupos iónicos siempre por una cantidad determinada de óxido etilénico dispuesto dentro de una cadena de poliéter, de manera que se obtenga un poliuretano correspondiente modificado exclusivamente en forma no iónica, que, en forma dispersada en agua, presenté el mismo tamaño medio de partícula (dándose por supuesto una forma de obtención análoga de la dispersión de poliuretano) y los miliequivalentes de grupos iónicos presentes en el poliuretano iónicamente modificado se sustituyen por el mismo número de "pseudomi-

15.

20.

25.

30.

- liequivalentes" de grupos no iónicos. Así corresponden a un miliequivalente de grupos iónicos incorporados 0,5 g. de unidades de óxido etilénico incorporadas en posición lateral dentro de una cadena de poliéter. Bajo un "pseudomiliequivalente" se entenderá por lo tanto 0,5 g de unidades de óxido etilénico incorporadas dentro de una cadena de poliéter. Por lo tanto muestra por ejemplo una dispersión acuosa de un poliuretano modificado exclusivamente en forma iónica, conteniendo 12 miliequivalentes por 100 g de uno de los grupos iónicos arriba mencionados, partículas de poliuretano dispersadas del mismo diámetro de partícula medio como una dispersión de poliuretano preparada en forma similar y estructura en forma puramente no iónica, que contenga 6 g por 100 g de óxido etilénico incorporado en una cadena de poliéter.

15. La realización del procedimiento de la presente invención para la obtención de los poliuretanos autodispersables se puede efectuar según los métodos en sí conocidos por la química de los poliuretanos, tanto por el procedimiento en una sola etapa como también el procedimiento de dos etapas (procedimiento de prepolímero).

20. Para la obtención de los poliuretanos autodispersables se emplean los reactantes en una proporción de equivalencia entre grupos isocianato y grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato de 0,8:1 hasta 2,5:1, preferentemente 0,95:1 hasta 1,5:1. Al emplear un exceso de NCO se forman naturalmente compuestos conteniendo grupos NCO que en su transformación en una dispersión acuosa con el agua siguen reaccionando bajo prolongación de cadena al producto final dispersado. Por lo tanto contiene la proporción de equivalencia de arriba todos los componentes que participan en la constitu-

- ción de los poliuretanos de la presente invención, inclusive el agente prolongador de cadena que lleva grupos amino, en caso dado empleado en forma de soluciones acuosas, pero no contiene sin embargo la proporción del agua empleada para la dispersión de los poliuretanos que reacciona con los compuestos que llevan grupos NCO, en caso dado presentes, bajo reacción de prolongación de cadena. Dentro del marco de la presente invención no se consideran por lo demás los grupos ácido sulfónico o grupos carboxilo (componente b) en caso dado presentes en la mezcla de reacción, como grupos reactivos con respecto a los isocianatos, lo que está justificado debido a la lenta reacción de estos grupos con respecto a los grupos isocianato.

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

10. Para la realización del procedimiento en una sola etapa se mezclan preferentemente los compuestos difuncionales mencionados más arriba bajo 1 hasta 7, en posición final, que llevan grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato, del peso molecular 300 hasta 6000, con los reactantes hidrófilos a) y b), así como el prolongador de cadena en caso dado a emplear con un peso molecular inferior a 300. A la mezcla

- así obtenida se le agrega a continuación el componente diisocianato bajo ausencia de disolventes, haciéndose reaccionar entonces la mezcla de reacción, preferentemente a temperaturas entre 50 y 150°C, en caso dado después de agregar los catalizadores en sí conocidos en la química de los poliuretanos. La cantidad de los componentes diisocianato se selecciona aquí de manera que se presente una proporción NCO/OH de 0,8 hasta 1,05. Durante la reacción sube la viscosidad de la mezcla de reacción de manera que a la mezcla se le agrega poco a poco uno de los disolventes mencionados. Finalmente se obtiene una solución orgánica del poliuretano terminado de reaccionar cuya concentración se ajusta preferentemente a 10 hasta 70, especialmente 15 hasta 55 % en peso de sólidos. En este procedimiento de una sola etapa se recomienda especialmente el empleo de dihidroxisulfonatos, ácidos dihidroxisulfónicos, aminas terciarias o compuestos conteniendo grupos tioéter con dos grupos hidroxilo alcohólicos como componente b). En caso de emplear como componente b) compuestos que lleven grupos transformables en grupos iónicos se recomienda esta transformación por neutralización o cuaternización en sí conocida a continuación de la reacción de poliadición bien en solución orgánica o de manera que el poliuretano presente en la solución orgánica se neutralize durante su transformación en una dispersión acuosa por el medio de neutralización presente en el agua.
5. La transformación de los elastómeros de poliuretano disueltos en una dispersión acuosa se efectúa entonces convenientemente por adición de agua a la solución agitada. Aquí pasará en muchos casos la fase de una emulsión de agua-en-aceite, obteniéndose, bajo vencimiento simultáneo de un máximo de la viscosidad, el cambio a una emulsión de aceite-en-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

agua. Después de retirar destilativamente el disolvente se obtiene una dispersión estable acuosa pura.

- Si se emplea el procedimiento de dos etapas, primeramente se preparará un prepolímero de isocianato bajo condiciones libres de disolvente a partir de diisocianato en exceso, un compuesto de alto peso molecular con grupos reactivos con respecto a los isocianatos del tipo de los compuestos dados como ejemplos bajo 1 a 7 y componentes de partida hidrófilos a) y en caso dado b) manteniéndose una proporción de NCO/OH de 1,1:1 a 3,5:1, preferentemente 1,2:1 bien bajo ausencia de disolvente o ya en presencia de disolventes. Si este prepolímero se ha preparado sin disolventes se puede recoger entonces en un disolvente adecuado. La solución del prepolímero así obtenida se puede hacer reaccionar entonces en forma conocida con un agente prolongador de cadena con un peso molecular inferior a 300 del tipo mencionado más arriba como ejemplo. Para la obtención de las dispersiones de poliuretano de la presente invención se recomienda una variante especial del procedimiento de dos etapas en la que la solución del prepolímero de NCO descrita se mezcla con la solución del agente prolongador de cadena, aquí se emplean preferentemente las mencionadas diaminas o bien derivados de hidrazina como prolongadores de cadena, en reducidas cantidades de agua o en una mezcla de agua/disolvente de manera que la proporción NCO/NH se encuentre entre 2,5 y 1,05. Esta reacción se puede efectuar a temperatura ambiente o también, preferentemente, a 25 - 60°C. Mediante adición ulterior de agua restante y eliminación a continuación del disolvente se obtiene finalmente la dispersión de poliuretano. En esta variante del procedimiento también es posible disolver el prolongador de cadena en la
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

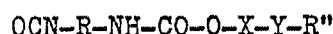
- cantidad del agua finalmente presente en la dispersión (50 - 200 % en peso, referido al poliuretano sólido). En la realización del procedimiento de dos etapas es naturalmente posible y frecuentemente también preferente no incorporar el componente b) en el prepolímero sino emplear soluciones acuosas de diaminocarboxilatos o diaminosulfonatos, en especial del tipo correspondiente a la fórmula (III) arriba mencionada en la reacción prolongadora de cadena descrita en lugar o en combinación con las diaminas o los derivados de hidrazina arriba mencionados.

10. El procedimiento de dos etapas descrito se puede realizar sin embargo también fácilmente libre de disolventes, y ésto preparando el prepolímero de NCO descrito libre de disolventes e introduciéndole como fusión en el agua pudiendo estar también aquí los agentes prolongadores de cadena iónicos o no iónicos que llevan los mencionados grupos amino disueltos en el agua.

15. En ambas formas de ejecución del procedimiento de la presente invención, en las cuales se emplean disolventes, se encuentra la suma arriba definida de miliequivalentes en grupos iónicos + "Pseudomiliequivalentes" en grupos no iónicos en la zona de 5 hasta 15, preferentemente 8 hasta 15. En la obtención libre de disolventes mencionada en último lugar de las dispersiones de poliuretano según el principio de dos etapas se encuentra esta suma entre 10 y 30, preferentemente entre 10 y 25. En principio se pueden transformar los poliuretanos de la presente invención según procedimientos arbitrarios en dispersiones acuosas. Son de mencionar aquí, como ejemplos, la dispersión sin el empleo de disolventes, por ejemplo, por mezcla de la fusión de poliuretano con agua

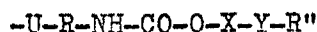
- en aparatos que pueden producir altos gradientes de cizallamiento, así como el empleo de cantidades muy reducidas de disolventes para la plastificación en la elaboración en los mismos aparatos, además la ayuda de agentes de dispersión no mecánicos, tales como ondas de sonido, frecuencia extremadamente alta. Finalmente también es posible en las poliuretánúreas la prolongación de cadena después de la transformación del prepolímero en una emulsión acuosa. Sin embargo también se pueden emplear mezcladores sencillos, por ejemplo, recipientes provistos de agitadores o así llamados mezcladores de paso, ya que los poliuretanos según la invención son autodispersables.

- Además tiene especial preferencia un modo de trabajo según el cual un prepolímero con grupos NCO en posición final se hace reaccionar con un poliéter hidrófilo monofuncional, de manera que se forme un poliuretano polímero con segmentos poliéter hidrófilos en posición final. Naturalmente un producto de éstos se puede obtener también según el procedimiento de una sola etapa empleando un correspondiente poliéter hidrófilo monofuncional en la sintetización del poliuretano como componente de sintetización. Finalmente se puede hacer reaccionar naturalmente también un prepolímero con grupos OH, SH, NH₂, NHR o COOH en posición final con un monoisocianato hidrófilo de fórmula,



- Aquí tienen R, X, Y y R'' el significado anteriormente indicado.

Este grupo de poliuretanos según la presente invención se caracteriza por la agrupación



- donde U significa -O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -NH-CO-, -S-CO-NH-

y R, X, Y, R" tienen los significados anteriormente indicados.

5. Siempre que se obtengan poliuretanos con poliéter hidrófilos monofuncionales en posición final se cuidará preferentemente de una ramificación como mínimo reducida de estos productos, por ejemplo, por empleo simultáneo proporcional de componentes de sintetización tri- o polifuncionales, o por alofanatización, trimerización o biuretización parcial, bajo la condición de que el promedio de las funcionalidades de los distintos componentes no sobrepase el valor 2,1.

10. Los poliuretanos dispersados según la presente invención tienen el tamaño de partícula medio de 10 m μ hasta 5 μ , preferentemente unos 200 hasta 800 m μ , donde naturalmente el efecto de dispersión óptica o de Tyndall comienza a presentarse en las dispersiones con tamaños de partícula inferiores a 500 m μ .

15. Sí la suma de los miliequivalentes en grupos iónicos y de los pseudomiliequivalentes en grupos iónicos se encuentra por debajo de aproximadamente 10, se pueden obtener también diámetros de partícula medios entre 5 μ y unos 50 μ . Tales dispersiones son interesantes, por ejemplo, para la obtención de polvo de poliuretano.

20. La estabilidad al electrolito de una dispersión de poliuretano iónica depende con igual contenido en grupos iónicos esencialmente de 3 factores:

1. el contenido en segmentos no iónicos-hidrófilos
25. 2. el tamaño de partícula de la fase dispersa (determinado por medición de la difracción de luz),
3. el contenido en sólidos de la dispersión.

30. 1. El factor más importante para la estabilidad con respecto a los electrolitos es la cantidad de grupos no iónicos-hidrófilos (segmentos de óxido polietilénico) con

5. por lo demás idéntica constitución química y tamaño de partículas aproximadamente igual, igual contenido en grupos iónicos así como igual concentración de sólidos. Contra mayor sea el porcentaje de la proporción de óxido polietilénico mayor será también la estabilidad al electrolito. Una dispersión de poliuretano catiónica ajustada a un contenido en sólidos de un 10 % y conteniendo más de un 5% de segmentos de óxido etilénico, por ejemplo, tolera más que el mismo volumen de una solución de sal común al 10%, es decir, que se pueden preparar 10. dispersiones catiónicas estables conteniendo más electrolito que sólidos de poliuretano.

15. 2. En las dispersiones de igual composición química se determina la estabilidad al electrolito, con igual contenido en sólidos e igual valor pH, por el tamaño de las partículas. Un aumento del tamaño de las partículas implica mayor estabilidad al electrolito; así aumenta, por ejemplo, con un aumento del diámetro medio de las partículas de 100 nm a 300 nm la estabilidad al electrolito en más de 20 veces (medido en la cantidad de solución de sal común al 10% que conduce 20. a la coagulación de una dispersión de poliuretano catiónica ajustada a un 10% de contenido en sólidos). Contra menor sea el tamaño de partícula más unidades de óxido etilénico son necesarias para garantizar una estabilidad al electrolito igual de alta.

25. 3. Al diluir una dispersión de poliuretano iónica con agua se aprecia que, según disminuye la concentración de los sólidos, aumenta la estabilidad al electrolito. Conociendo estas tres magnitudes influenciadoras esenciales y la posibilidad adicional de variar el contenido en grupos iónicos se 30. pueden obtener dispersiones de poliuretano iónicas con la es-

tabilidad al electrolito deseada.

5. Esto permite, por ejemplo, la recirculación científicamente catalizada de las partículas de latex con formaldehído o derivados de formaldehído; asimismo es posible su pigmentación con pigmentos electrolíticamente activos. Otra propiedad de las dispersiones de la presente invención es su coagulabilidad térmica, haciéndolos adecuados para su elaboración a láminas permeables al vapor de agua mediante simple calentamiento.

10. Las dispersiones se pueden mezclar con otras dispersiones iónicas o no iónicas, tales como por ejemplo con dispersiones de acetato de polivinilo, polietileno, poliestireno, polibutadieno, cloruro de polivinilo, poliacrilato y copolímeros de material sintético. También es posible la adición de emulsionantes químicamente sin fijar conocidos, preferentemente iónicos, pero sin embargo no imprescindibles.

15. Finalmente también se puede incorporar en la dispersión materiales de carga, plastificantes, pigmentos, soles de hollín y de ácido silícico, dispersiones de aluminio, arcilla, amianto.

20. Las dispersiones de las masas de poliuretano en agua son en la mayoría de los casos estables, aptas para su almacenamiento y traslado, y se pueden elaborar en cualquier momento ulterior, por ejemplo, conformándolas. Secan por lo general directamente a revestimientos de material sintético de forma estable, pero la conformación de los productos del procedimiento se puede efectuar también en presencia de agentes de recirculación en sí conocidos. Según la composición química seleccionada y el contenido en grupos uretano se obtienen poliuretanos con distintas propiedades. Así se pueden obtener masas blandas, pegajosas, productos termoplásticos y

25.

30.

elásticos como, de los más distintos grados de dureza hasta duroplastos, duro como el cristal. La hidrofília de los productos puede oscilar asimismo entre ciertos límites. Los productos elásticos se pueden elaborar termoplásticamente a temperaturas más altas, por ejemplo, 100-180°C, siempre que no estén químicamente reticulados.

Los productos del procedimiento son adecuados para el recubrimiento o bien revestimiento y para la impregnación de textiles tejidos y no tejidos, cloro, papel, madera, metales, cerámica, piedra, hormigón, bitumeno, fibras duras, paja, vidrio, porcelana, materiales sintéticos de las más distintas clases, fibras de vidrio, para el apresto antiestático y antiarrugas, como aglutinantes para vellones, adhesivos, facilitadores de la adhesión, agentes de encolado, agentes de hidrofobización, plastificantes, aglutinantes, por ejemplo, para serrín de corcho o de madera, fibras de vidrio, amianto, materiales similares al papel, residuos de plásticos o gomas, materiales cerámicos, como agentes auxiliares para la estampación y en la industria del papel como aditivo a polímeros, como agentes de aprestado, por ejemplo, en fibras de vidrio y para el apresto de cuero. Preferentemente se aplican las dispersiones o bien las pastas sobre una base porosa que a continuación queda unida con el producto terminado, tales como por ejemplo estructuras textiles tejidas o sin tejer, o bien esteras de fibras, fieltros o vellones, también vellones de papel, láminas de material espumado o cuero hendido, que debido a su efecto succionador produce una solidificación inmediata del revestimiento. A continuación se seca a temperatura más elevada y en caso dado se prensa. El secado se puede efectuar, sin embargo, también sobre materiales porosos o no porosos lisos,

5. por ejemplo, metal, vidrio, papel, cartón, materiales cerámicos, chapa de acero, caucho de silicona, láminas de aluminio, levantándose a continuación la estructura laminar terminada y empleándose como tal o bien aplicándola por el procedimiento de inversión por adhesión, pegamento, calandrado, etc, sobre un sustrato. La aplicación por el procedimiento de inversión se puede efectuar aquí en cualquier momento arbitrario.

10. Mediante el empleo simultáneo de polímeros de vinilo o de materiales de carga activos o bien inactivos se pueden transformar las propiedades de los productos del procedimiento. Se pueden emplear, por ejemplo, polietileno, polipropileno, acetato de polivinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo que, en caso dado, pueden estar (parcialmente) saponificadas o injertadas con cloruro de vinilo, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de etileno (injerto), poliacrilatos, hollín, ácido silícico, amianto, talco, caolina, dióxido de titanio, vidrio como polvo o en forma de fibras, celulosa.

15. Según el cuadro de propiedades deseado y la finalidad de empleo de los productos finales pueden estar contenidos hasta un 70%, referido a la sustancia seca total, de tales materiales de carga en el producto final.

20. Naturalmente también se pueden agregar colorantes, pigmentos, plastificantes o aditivos que influyeran las propiedades reológicas.

25. El secado de los productos obtenidos según las distintas técnicas de aplicación se puede efectuar a temperatura ambiente o a temperatura más elevada. Como la temperatura de secado a seleccionar en cada caso individual, que además
30. de la composición química del material depende ante todo del

contenido en humedad, del tiempo de secado y del espesor de capa, se determina facilmente por un ensayo previo. Con un tiempo de calentamiento dado se deberá encontrar la temperatura de secado en todos los casos por debajo de la temperatura de solidificación.

5.

A continuación se pueden recubrir las estructuras laminares, para elevar la resistencia de su superficie, con un apresto (acabado). Para ello se emplean asimismo dispersiones acuosas o soluciones.

10.

Los poliuretanos muy duros, obtenidos de dispersiones de partículas finas y soles, son adecuadas como lacas de coque y en parte también hasta como lacas secadoras al aire. Estas reúnen una alta dureza y elasticidad con un buen brillo elevado y, al emplear diisocianatos alifáticos, con

15.

buena solidez a la luz y a los agentes atmosféricos. Los ejemplos a continuación explican la composición, obtención y algunas propiedades físicas. Todas las indicaciones de porcentaje son por cientos en peso.

EJEMPLO 1.-

20.

1632 partes de un poliésterdiol de hexandiol-1,6, 2,2-dimetilpropanediol-1,3 y ácido adípico de índice OH 63 se deshidrata a 100°C bajo un vacío de unos 14 Torr y después de agregar 85 partes de un monoalcohol de poliéter de n-butanol, óxido etilénico y óxido propilénico (en proporción

25.

molar 83:17) del índice OH 30 (1) se mezcla con una mezcla de 244,2 partes de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilhexilisocianato y 185 partes de hexandiisocianato-1,6. La mezcla se agita a 100°C hasta que presente un contenido de un 4,6% en peso de NCO. Después de enfriar a 50-60°C se agregan 3.200 partes de

30.

acetona anhídoro. En esta solución acetónica se introduce len-

5. tamente y agita una mezcla de 107 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, 13,3 partes de sodio ácido (2-aminoetil)-2-aminoetansulfónico y 10 partes de monohidrato de hidrazina, disueltos en 260 partes de agua. Después de seguir agitando durante 10 minutos se introduce y agitan bajo viva agitación lentamente 2280 partes de agua. Se forma así una dispersión blanco-azulada de los sólidos en una mezcla de agua y acetona. Después de retirar destilativamente la acetona queda una dispersión acuosa de los sólidos con una concentración de un 50%. La medición de diámetro de las partículas con ayuda de la difracción de luz da un valor de 200 ± 20 nm.

Los sólidos de la dispersión contienen 3,1% de segmentos de óxido polietilénico y 3 m-equivalentes de grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) por 100 g de sólidos.

15. EJEMPLO 2.- (Ejemplo comparativo con respecto a la publicación alemana DOS 2.314.512)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepara una dispersión acuosa de poliuretano de los siguientes productos de partida:

20. 1581 partes de poliésterdiol del ejemplo 1,
148,7 partes del poliéter 1 descrito en el ejemplo 1,
244 partes de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato,
185 partes de hexandiisocianato-1,6.
25. 119 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina,
10 partes de monohidrato de hidrazina,
2290 partes de agua..

30. La dispersión tiene un contenido en sólidos de un 50%. La determinación del diámetro de partículas da un valor de 190 ± 20 nm. El sólido contiene un 5,4% de segmentos de

óxido polietilénico.

EJEMPLO 3.- (Ejemplo comparativo, ionómero de poliuretano)

5. Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepara una dispersión acuosa de los siguientes productos de partida:
- 1700 partes del poliésterdiol según el ejemplo 1,
302 partes de hexandiisocianato-1,6,
16,8 partes de etandiamina-1,2
53,2 partes de sodio ácido (2-aminoetil)-2-aminoetansulfónico,
10. 3108 partes de agua.

La dispersión tiene un contenido en sólidos de un 40%. La determinación del diámetro de las partículas da un valor de 200 ± 20 nm. Los sólidos contienen 13,6 m-equivalentes de grupos sulfonato (SO_3^-) por 100 g de sólidos.

15. Muestras de las dispersiones de los ejemplos 1, 2 y 3 se emplearon en los siguientes ensayos:

1) 5 cc de una dispersión se llena en recipientes cerrables de 100 cc de capacidad de polietileno y se deja durante 6 horas en el refrigerador a -10°C . En un ritmo de 24 horas se repite este procedimiento durante tres veces. La estabilidad de la dispersión se enjuicia visualmente después de la última descongelación.

20. 2) En un recipiente provisto de agitador de 250 cc de capacidad se agitan 80 cc de dispersión a temperatura ambiente.

25. En la dispersión se introduce un electrodo de vidrio unido con un medidor del pH. Con una pipeta se gotean lentamente en total 80 cc de solución de HCL 0,1-n. Se reduce así el valor pH. Se determina el pH bajo el cual comienza la coagulación de los sólidos o bien en el que se observa claramente la formación de un suero.

30.

3) En un recipiente provisto de agitador de 250 cc de capacidad se agitan bajo velocidad de agitación constante durante 10 horas a distintas temperaturas reguladas termostáticamente. Se enjuicia la estabilidad y viscosidad de las dispersiones una vez terminados los ensayos.

5.

Resultados:

1. Ensayo

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
	estable	estable	inestable
10.	ningún sedimento	ningún sedimento	cuerpos sólidos como queso
	líquido	líquido	suero líquido (después de 1 ciclo)

2. Ensayo

15.	Después de agregar toda la cantidad:	Después de agregar toda la cantidad:	Precipitación de un precipitado como queso a un pH = 1,8
	estable, líquido	estable, líquido	

3. Ensayo

		(50°C, 70°C y 90°C)	
	estable	elevación de la viscosidad gelífica	estable
20.	reducido elevación de la viscosidad		estable
	Apreciable elevación de la viscosidad pero sin embargo líquido	Precipitación	estable

EJEMPLO 4.- (Ejemplo comparativo con respecto a la publicación alemana DAS 1.495.745)

25. Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepara una dispersión acuosa de los siguientes productos de partida:

1360 partes del poliésterdiol según el ejemplo 1,

310 partes de un éterdiol de óxido polietilénico de índice

30.

OH 72

302 partes de hexandiisocianato-1,6

51 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina

49,4 partes de sodio ácido (2-aminoetil)-2-aminoetansulfónico,

3109 partes de agua.

5. La dispersión tiene un contenido en sólidos de un 40%. La dispersión se mantiene clara hasta una ligera opacidad y solidifica después de reposar durante tres semanas a temperatura ambiente formando una masa gelatinosa.

EJEMPLO 5.- (Ensayo comparativo con respecto a la publicación alemana DAS 1.495.745)

10.

Como descrito en el ejemplo 1 se prepara una dispersión acuosa de los siguientes productos de partida:

1530 partes de poliésterdiol según el ejemplo 1

155 partes del poliéterdiol según el ejemplo 4

15.

302 partes de hexandiisocianato-1,6

51 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina

49,9 partes de sodio ácido (2-aminoetil)-2-aminoetansulfónico

3130 partes de agua

20.

La dispersión tiene un contenido en sólidos de un 40%. La dispersión es azuladamente opaca. Después de almacenar durante tres semanas se sedimentan los sólidos en forma de copos bastos. Encima se encuentra un suero líquido turbio. Los sólidos poseen un 7,4% de segmentos de óxido polietilénico y 12,5 m-equivalentes de grupos sulfonato (SO_3^\ominus) por 100 g de sólidos.

25.

EJEMPLO 6.- (Ejemplo comparativo con respecto a la publicación alemana DAS 1.495.745)

30.

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepara una dispersión acuosa de los siguientes productos de partida:

- 1615 partes de un poliésterdiol según el ejemplo 1,
 77,5 partes del poliéterdiol según el ejemplo 4,
 302 partes de hexandiisocianato -1,6,
 85 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina
 5. 11,4 partes de sodio ácido (2-aminometil)-2-aminoetansulfónico
 3136 partes de agua.

La dispersión tiene un contenido en sólidos de un 40%. La dispersión es blanca tirando a azul. Después de reposar durante tres semanas sedimentan lentamente los sólidos formándose encima un suero opaco azulado. Los sólidos contienen 10. 3,7% de segmentos de óxido polietilénico y 2,3 m-equivalentes de grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) por 100 g de sólidos.

EJEMPLO 7.-

- Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepara una dispersión acuosa de los siguientes productos de partida:

15. 1632 partes del poliésterdiol según el ejemplo 1
 85 partes del poliéter (1) según el ejemplo 1
 302 partes de hexandiisocianato-1,6
 20. 85 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina
 11,4 partes de sodio ácido (2-aminoetil)-2-aminoetansulfónico
 3180 partes de agua.

La dispersión tiene un 40% de sólidos. Es blanca azulada y después de reposar durante dos meses no presenta ningún sedimento. Los sólidos contienen un 3,35% de segmentos de óxido polietilénico y 2,3 m-equivalentes de grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) por 100 g de sólidos.

EJEMPLO 8.-

- Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepara una dispersión acuosa de los siguientes productos

30.

de partida:

- 1632 partes del poliésterdiol según el ejemplo 1
85 partes del poliéter (1) descrito en el ejemplo 1
244 partes de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato,
5. 185 partes de hexandiisocianato-1,6
130 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina
6,7 partes de sodio ácido (2-aminoetil)-2-aminoetansulfónico
10 partes de monohidrato de hidrazina
10. 3447 partes de agua.

La dispersión tiene un contenido en sólidos de un 40%.

- Los sólidos de la dispersión contienen un 3,1% de segmentos de óxido polietilénicos y 1,53 m-equivalentes de grupos sulfonato por 100 g de sólidos. La dispersión es líquida una vez realizados los ensayos descritos en el ejemplo 3 y no presentan ninguna sedimentación.
15.

EJEMPLO 9.-

- Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepara una dispersión acuosa de los siguientes productos de partida.
20.

- 1666 partes del poliésterdiol según el ejemplo 1
43 partes del poliéter (1) descrito en el ejemplo 1
244 partes de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato,
25. 185 partes de hexandiisocianato-1,6
107 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina
13,3 partes de sodio ácido (2-aminoetil)-2-aminoetansulfónico
10 partes de monohidrato de hidrazina
30. 1170 partes de agua.

5. La dispersión tiene un contenido en sólidos de un 50%. Los sólidos de la dispersión contienen un 1,57% de segmentos de óxido polietilénico y 3,05 m-equivalentes de grupos sulfonato por 100 g de sólidos. La dispersión está líquida después de realizar el ensayo 2 y 3 según el ejemplo 3 y es estable. Después de la realización del ensayo 1 se han separado aproximadamente un 5% de los sólidos como sedimento. Sin embargo éste se puede volver a agitar y la dispersión está por lo demás invariada.

10. EJEMPLO 10.- (Ejemplo comparativo)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepara una dispersión acuosa de los siguientes productos de partida:

- 1666 partes del poliésterdiol según el ejemplo 1
- 15. 43 partes del poliéter (1) descrito en el ejemplo 1
- 244 partes de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato
- 185 partes de hexandiisocianato-1,6
- 113,9 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina
- 20. 5,7 partes de sodio ácido (2-aminoetil)-2-aminoetansulfónico
- 10 partes de monohidrato de hidrazina
- 2270 partes de agua.

25. La dispersión tiene un contenido en sólidos de un 50%. Los sólidos de la dispersión contienen un 1,57% de segmentos de óxido polietilénico y 1,32 m-equivalentes de grupos sulfonato por 100 g de sólidos. La dispersión es de partícula basta y presenta después de dos semanas un sedimento que corresponde aproximadamente a un 20% de la totalidad de los sólidos.

30. EJEMPLO 11.-

- 1595 partes del poliésterdiol descrito en el ejemplo 1 se deshidratan a 100°C en vacío de aproximadamente 40 Torr y después de agregar 129 partes del poliéter (1) descrito en el ejemplo 1 así como 8,3 partes de bis-(2-hidroxi-etil)-metilamina se mezcla con una mezcla de 244 partes de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato y 185 partes de hexandiisocianato-1,6. La mezcla se agita a 80°C hasta que presente un contenido de un 4,37% en peso de NCO. Después de enfriar a 50-60°C se agregan 3550 partes de acetona anhídrido.
5. En esta solución acetónica se introduce y agita lentamente una solución de 107 partes de 3,3,5-trimetilol-5-amino-metil-ciclohexilamina en 220 partes de agua. A continuación se agregan 10 partes de monohidrato de hidrazina sin diluir. Después de seguir agitando durante 10 minutos se introduce 8,3 partes
10. de sulfato de dimetilo y se agita. Se sigue agitando durante 15 minutos. Bajo viva agitación se introducen ahora 2075 partes de agua. Se forma una dispersión blanca azulada de los sólidos en una mezcla de agua y acetona. Después de separar destilativamente la acetona queda una dispersión acuosa de los sólidos en una concentración del 50%.
15. 20.

Los sólidos de la dispersión contienen un 4,6% de segmentos de óxido polietilénico y 2,8 m-equivalentes de nitrógeno cuaternizado ($= N^{\ominus}$) por 100 g de sólidos.

EJEMPLO 12.-

25. 340 partes en peso de un poliésterdiol de hexandi-
diol-1,6, 2,2-dimetilpropandi-
ol-1,3 y ácido adípico de índice
OH 65 y 21,5 partes en peso de un monoalcohol de poliéter (2)
de índice OH 26, obtenido por alcoholilación de n-butanol con una
mezcla de 93 partes en peso de óxido propilénico y 17 partes
30. en peso de óxido etilénico se deshidrata durante 30 minutos a

una presión de 15 Torr y una temperatura de 120°C. Después de enfriar a 80°C se agregan 67,2 partes en peso de hexandiisocianato-1,6, se sigue agitando durante 30 minutos a 80°C y durante 90 minutos a 120°C y después se determina el contenido en NCO del prepolímero (3,50% en peso de NCO). Se deja enfriar y a partir de 80°C se diluye lentamente con 80 partes en peso de acetona. A la solución homogénea (temperatura exterior 70°C) se agregan 5,9 partes en peso de N-metildietanolamina y se sigue agitando durante una hora, se diluye con otras 160 partes en peso de acetona, se agregan consecutivamente 10,9 partes en peso de 1-aminometil-5-amino-1,3,3-trimetilciclohexano y 3,2 partes en peso de monohidrato de hidrazina, se agita durante una hora a 70°C de temperatura exterior, se diluye con otras 160 partes en peso de acetona y se mezcla con 4,2 partes en peso de cloroacetamida. Después de que el espectro infrarrojo de una muestra ya no presente bandas NCO se agregan 11 g de ácido o-fosfórico (al 85%) a continuación se vierten 1100 partes en peso de agua calentada a 50°C y de la dispersión de poliuretano catiónica formada se separa la acetona por destilación en vacío a la trompa de agua, manteniéndose la temperatura del baño en 50°C. La dispersión estable resultante presenta con un contenido en sólidos de un 31% en peso un diámetro de partículas medio de 126-130nm así como un pH de 3,4. Referido al sólido contiene el producto un 3,7% en peso de segmentos de óxido polietilénico y 11 miliequivalentes de nitrógeno cuaternario por 100 g de poliuretano.

50 cc de una muestra de esta dispersión ajustada a un 10% de sólidos precisan 110 cc de solución al 10% de NaCl para coagular.

EJEMPLO 13.-

A) El ejemplo descrito a continuación se realiza con la siguiente disposición de ensayo:

5. Se emplea una dispersadora "Suprator" del tipo D 205, compuesta de una combinación de un rotor en forma de cono en un estator correspondientemente formado. En la zona estrecha entre el rotor y el estator se produce a velocidades del rotor de unas 6000 r.p.m. gradientes de cizallamiento hasta 10.000 seg^{-1} . En la punta del cono se encuentran en el estator dos admisiones concéntricas cuya interior se alimenta a través de una bomba calibrada con el prepolímero descrito a continuación y cuya alimentación exterior se alimenta con agua, asimismo, a través de una bomba calibrada. La salida de la máquina conduce a un recipiente provisto de agitador y rebose, que se ha dimensionado de manera que el tiempo de residencia medio ascienda a pocos minutos. El recipiente provisto de agitador, la máquina y las tuberías de alimentación a la máquina se pueden en cada caso enfriar o calentar.

15. B) 4030 partes del poliésterdiol descrito en el ejemplo 1 se deshidrata a 100°C en vacío de 14 Torr. Después se agregan 353 partes de un monoalcohol de poliéter (3) de n-butanol y óxido etilénico del índice OH 28, así como 447 partes del producto de adición de 1 mol de NaHSO_3 a 1 mol de buten-2-diol-1,4 propoxilado (3,8 moles de óxido propilénico), así como, finalmente, 1153 partes de hexandiisocianato-1,6. A 20. 100°C se agita hasta que el contenido en NCO de la mezcla haya bajado a un 4,59%.

25. Como descrito bajo A) se alimentan este prepolímero y agua a través de las alimentaciones correspondientes en una proporción de 60:79 de manera que el tiempo de residencia medio en la zona del máximo gradiente de cizallamiento 30.

- ascienda a 10^{-1} - 3×10^{-1} seg. El tratamiento de la tubería de alimentación se regula de manera que la temperatura de la emulsión del prepolímero que sale de la máquina dispersora no sobrepase los $55-60^{\circ}\text{C}$. A través de otra instalación de alimentación calibrada se mezcla con la emulsión de prepolímero una
5. solución de 438 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y 18 partes de monohidrato de hidrazina en 1784 partes de agua en proporción de 64:10 directamente delante de la entrada del recipiente provisto de agitador. El pH de la mezcla,
10. que a la entrada en el recipiente provisto de agitador puede ascender a 9-10, cae en el recipiente provisto de agitador a 7-7,5 de manera que por el rebose se puede extraer una dispersión de sólidos al 40% casi neutra que, después de reposar durante tres semanas no muestra ningún sedimento. Los sólidos
15. de la dispersión tienen un 5,55% de segmentos de óxido polietilénico y 14,7 m-equivalentes de grupos sulfonato por 100 g de sólidos.

EJEMPLO 14.-

- 1530 partes del poliésterdiol según el ejemplo
20. 1 se deshidratan junto con 263 partes del monoalcohol de poliéter (3) a 120°C en vacío de 14 Torr y después se enfría a 80°C . Se agregan entonces 106,4 partes del producto de adición descrito en el ejemplo 13 B) de NaHSO_3 a buten-2-diol-1,4 propoxilado y se agita bien. A continuación se agrega una mezcla
25. de 243 partes de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato y 260 partes de hexandiisocianato-1,6 y la temperatura se eleva a 90°C . Después de alcanzarse un contenido en NCO de un 6,1% se enfría a 50°C . Bajo buena agitación se agregan entonces lentamente 3645 partes de agua. Cuando toda la mezcla
30. de prepolímeros se ha transformado en una emulsión acuosa se

5. gotea una mezcla de 199 partes de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y 8,5 partes de monohidrato de hidrazina en 225 partes de agua. A continuación se enfría durante tres horas bajo enfriamiento lento simultáneo a temperatura ambiente. Se obtiene una dispersión líquida, de partículas finas, del sólido de un 40%. Después de reposar durante tres semanas no se presenta ningún sedimento. Los sólidos contienen 8,73% de segmentos de óxido polietilénico y 9,9 m-equivalentes de grupos sulfonato por 100 g de sólidos.

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

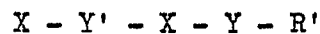
REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos dispersables en agua, con estructura molecular esencialmente lineal, con cadenas de óxido polialquilénico-poliéter en posición final, con un contenido en unidades de óxido etilénico de un 0,5 hasta 10% en peso, referido a la totalidad del poliuretano y un contenido en grupos = N[⊖], = S[⊖], -COO[⊖] ó -SO₃[⊖] de 0,1 hasta 15 miliequivalentes por 100 g, caracterizado por la reacción de diisocianatos orgánicos con compuestos orgánicos, difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de poliisocianato, que llevan átomos de hidrógeno, reactivos con respecto a los grupos isocianato, en posición final, del peso molecular 300 hasta 6000, bajo empleo simultáneo de componentes de sintetización, que garanticen la dispersabilidad de los poliuretanos, con grupos hidrófilos o bien grupos transformables en tales grupos hidrófilos, efectuándose la transformación, como mínimo parcial, de los grupos mencionados en último lugar en grupos hidrófilos durante o a continuación de la reacción de poliadición, así como en caso dado empleando simultáneamente agentes prolongadores de cadena, en sí conocidos en la química de los poliuretanos, con un peso molecular inferior a 300, así como en caso dado empleando simultáneamente los agentes auxiliares y aditivos conocidos en la química de los poliuretanos, bajo la condición de que como componentes de sintetización con grupos hidrófilos o bien grupos transformables en grupos hidrófilos se empleen tanto a) monoisocianatos y/o compuestos monofuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato, con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianato, con cadenas hidrófilas que lleven unidades de óxido etilénico, como también

~~A~~

- b) mono- ó diisocianatos y/o compuestos mono- o difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato, con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, con grupos iónicos o grupos transformables en grupos iónicos, dimensionándose la clase y cantidad o bien el grado de neutralización o de cuaternización, de los componentes a) y b) de manera que el poliuretano finalmente obtenido se encuentren un 0,5 hasta 10% en peso de unidades de óxido etilénico incorporadas en la posición final y 0,1 hasta 15 miliequivalentes por 100 g de grupos iónicos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente a) se emplea un compuesto de fórmula



- donde X significa un resto divalente, tal y como se obtiene por eliminación de un átomo de oxígeno en posición final de un resto de óxido polialquilénico con 5 hasta 90 unidades de óxido alquilénico, donde como mínimo un 40% de estas unidades de óxido alquilénico representan unidades de óxido etilénico y las restantes unidades de óxido alquilénico son unidades de óxido propilénico, óxido butilénico u óxido estirénico, Y e Y' significan oxígeno ó -NR"-, donde R" corresponde a la definición de R' dada a continuación o en el caso de Y' también puede significar hidrógeno, y R' significa un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como componentes b) se emplean dioles que llevan grupos sulfonato, con grupos hidroxilo alifáticamente enlazados o diaminas con grupos amino primarios y/o secundarios alifáticamente enlazados.

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

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

5.

Madrid,

18 NOV. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACERO Y PARRAS
p. p. Firmado J. Suarez Ojeda

