



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A 1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	
			10-11-77

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 51 505.9	11 de Noviembre de 1976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 08 G	

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

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen - Bayerwerk República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Peter Markusch Klaus Noll Dieter Dieterich

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.

[Firma manuscrita]

Las dispersiones acuosas de poliuretanos ó poliuretánúreas ya se conocen desde hace tiempo (véase por ejemplo, *Angewandte Chemie*, 82, (1970) páginas 53 hasta 63; publicación alemana DOS 2 314 512 ó 2 314 513) y poseen un alto nivel de calidad.

5 A éste alto nivel contribuye, no en último lugar, el hecho de que muchas de éstas dispersiones están libres de emulsionantes. Estas contienen centros hidrófilos incorporados por vía química, que producen la autoemulsionabilidad de los elastómeros en otro caso hidrófobos.

10 Los centros hidrófilos incorporados en los poliuretanos ó bien poliuretánúreas dispersables en agua conocidos, pueden representar tanto grupos salinos, es decir iónicos, como también grupos hidrófilos, no iónicos.

15 A los "ionómeros de poliuretano" mencionados en primer lugar pertenecen tanto los cationes químicamente fijados, es decir, especialmente los poliuretanos que llevan iones de amonio químicamente incorporados, como también los aniones químicamente fijados, es decir, los poliuretanos que llevan especialmente grupos sulfonato ó carboxilato incorporados. Entre los poliuretanos
20 no iónicos mencionados en último lugar, dispersables en agua, se incluyen especialmente los poliuretanos ó 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 éstos 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, debido a que los grupos salinos contenidos en ellas, en su solubilidad, prácticamente no dependen de la temperatura y por el contrario, las
30 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, éstas dispersiones son estables 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, contienen grupos amonio cuaternarios ó grupos sulfonio terciarios coagulan inmediatamente, también cuando se agrega solo una cantidad muy reducida de un electrolito con iones monovalentes, tal como cloruro sódico en solución acuosa. Debido a ésta propiedad van la obtención y aplicación de las dispersiones de poliuretano catiónicas ligadas 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 indeseadamente basta ó 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 ha dificultado mucho el empleo industrial ó hasta le ha imposibilitado. Por otra parte muestran las dispersiones catiónicas unas propiedades especialmente deseables, por ejemplo, una muy buena adhesión sobre los más distintos sustratos y una capacidad de formación de película combinada con alta dureza de los recubrimientos.

Mediante la presente invención se ponen ahora a disposición nuevos poliuretanos catiónicos dispersables en agua que, en forma de sus 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 catiónicos dispersables en agua, 5 sí en el poliuretano se incorporan tanto cadenas hidrófilas conteniendo unidades de óxido etilénico en posición lateral ó final, como también grupos catiónicos.

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

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

En comparación con los productos en los cuales 20 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 partículas dispersadas están solo moderadamente esponjadas y ésto esencialmente solo en la zona 25 marginal, lográndose así una buena relación entre el contenido de sólidos en la dispersión y su viscosidad. Las dispersiones al 40 % tiene aún buena fluidez.

Objeto de la presente invención son, por lo tanto las dispersiones acuosas, estables al electrolito, de cationómeros 30 de poliuretano, caracterizados por

- a) cadenas de óxido polialquilénico-poliéter en posición lateral ó final con un contenido en unidades óxido-etilénico de un 2 - 10 % en peso, referido a la totalidad del poliuretano y
- b) un contenido en grupos $-N^{(+)}$ ó $-S^{(+)}$ de 16-100 miliequivalentes por 100 g de poliuretano,
- c) un tamaño de partícula medio del poliuretano dispersado de 300 m μ ,
- d) Un contenido en sólidos de un 10 - 45 %.

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 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, ó bien grupos transformables en tales grupos hidrófilos, donde la transformación como mínimo parcial de los grupos mencionados en último lugar en grupo hidrófilos se efectúa durante, ó 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, ó bien con grupos transformables en grupos hidrófilos se emplean simultáneamente tanto

a) diisocianatos y/ó compuestos difuncionales, 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 y/ó monoisocianatos con cadenas hidrófilas que llevan unidades de óxido etilénico y/ó 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 llevan unidades de óxido etilénico, así como también

b) mono- ó diisocianatos y/ó compuestos mono- ó difuncionales, en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato, con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, con grupos catiónicos ó grupos transformables en grupos catiónicos,

dimensionándose la clase y cantidad, ó bien grado de neutralización ó cuaternización de los componentes a) y b) de manera que en poliuretano finalmente obtenido estén presentes un 2 hasta 10 % en peso de unidades de óxido etilénico incorporadas en la posición lateral ó final y 16 hasta 100 miliequivalentes por 100 g de grupos $\overset{+}{-}\overset{|}{\text{N}}$ y/ó $\overset{+}{-}\overset{|}{\text{S}}$.

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 $\text{R}(\text{NCO})_2$, 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 ó un resto hidrocarburo aralifático con 7 - 15 átomos de carbono. Representantes típicos de los diisocianatos orgánicos preferentemente adecuados para el porcedimiento 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'-diisocianato-diciclohexilmetano ó también los diisocianatos aromáticos, tales como 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, las mezclas compuestas de éstos isómeros, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-diisocianatonaftalina, etc.

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

1. los dihidroxi-poliésteres, en sí conocidos en la química de los poliuretanos, de ácidos carboxílicos, 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, ó los distintos bishidroximetilciclohexanos isómeros;
2. las poliacetonas 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;
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 ó fosgeno;

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 ó las aminas que llevan dos enlaces N-H, ó bien los copolímeros del óxido estirénico, óxido propilénico, tetrahydrofurano, óxido butilénico ó epíclorohidrina. También se pueden emplear proporcionalmente 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 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.

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

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

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,

ó también las diaminas, tales como diaminoetano, 1,6-diaminohexano, piperacina, 2,5-dimetilpiperacina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-propilendiamina ó también hidrazina, hidrazidas de aminoácido, hidrazidas de ácidos semicarbacidocarboxílicos, bis-hidrazidas y bis-semicarbazidas.

Especialmente al estar presentes mayores cantidades de grupos hidrófilo puede ser de especial interés compensar parcialmente la hidrofilia mediante grupos hidrófobos en posición lateral.

Componentes de sintetización adecuados son, por ejemplo, oleildietanolamina, estearildietanolamina, productos de adición de alquilisocianato de cadena larga con dietanolamina, puntos de esterificación de ácidos grasos de cadena larga con glicerina ó trimetilolpropano, producto de adición de aminas que llevan 6 - 24 átomos de carbono ó fenoles con glicido ó 3-etil-3-hidroxiometiloxetano.

Además de los componentes de sintetización difuncionales 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- ó polifuncionales, conocidos en la química de los poliuretanos, en proporciones reducidas. Esto es especialmente ventajoso cuando se emplean poliéteres hidrófilos monofuncionales. La funcionalidad media de los componentes de sintetización no deberá superar, preferentemente 2,1.

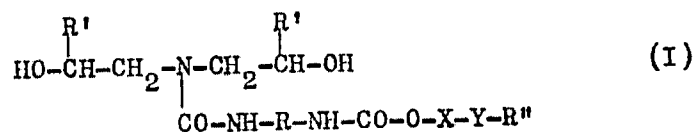
En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear como componentes de sintetización hidrófilos tanto los compuestos iónicos, como también no iónicos en el sentido de la reacción de adición de isocianato, así como mono y también difuncionales, y ésto

a) diisocianatos y/ó compuestos difuncionales en el sentido de la

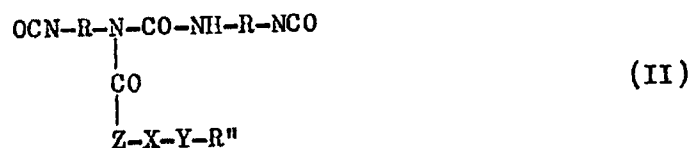
reacción de poliadición de isocianato con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato y con cadenas hidrófilas que llevan unidades de óxido etilénico en posición lateral y/ó monoisocianatos con cadenas hidrófilas que llevan unidades de óxido etilénico y/ó compuestos monofuncionales 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 llevan unidades de óxido etilénico y

- 5
- 10 b) mono- ó diisocianatos arbitrarios y/ó compuestos mono- ó difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato con grupos catiónicos ó grupos transformables en grupos catiónicos.

15 A los componentes de sintetización hidrófilos, bifuncionales, preferentes, con cadenas hidrófilas que llevan unidades de óxido etilénico en posición lateral pertenecen tanto los compuestos de fórmula



20 y/ó los compuestos de fórmula



Componentes de sintetización a) especialmente preferentes son aquellos de la fórmula (I) mencionada en primer lugar.

En las fórmulas (I) y (II) de arriba significan

- R un resto divalente, tal y como se forma por eliminación del grupo isocianato de un diisocianato de fórmula $R(NCO)_2$ de la clase anteriormente mencionada,
- 5 R' hidrógeno ó un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno ó un grupo metilo,
- 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
- 15 mínimo en un 65 % de unidades de óxido etilénico y que además de unidades de óxido etilénico pueden representar unidades de óxido propilénico, óxido butilénico ú óxido estirénico, teniendo preferencia entre las mencionadas en último lugar las unidades de óxido propilénico,
- 20 Y preferentemente oxígeno ó también $-NR'''-$, donde R''' con respecto a su definición corresponde a R'',
- Z un resto que en su significado corresponde a la definición de Y.

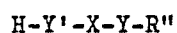
La obtención de los compuestos de las fórmulas (I) y (II), arriba mencionadas, se puede realizar según los procedimientos de la publicación alemana DOS 2 314 512 ó bién 2 314 513 donde, como complemento a lo allí indicado se señala que en lugar de los polieteralcoholes monofuncionales allí mencionados como productos de partida también se pueden emplear aquellos cuyo segmento poliéter además de unidades de óxido etilénico contienen hasta un 60 % en peso,

25

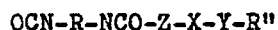
30

referido a los segmentos poliéter, de unidades de óxido propilénico, óxido butilénico ú óxido estirénico, preferentemente unidades de óxido propilénico. La proporción de tales "segmentos de poliéter mixtos" puede en casos especiales aportar ventajas específicas.

5 Otros componentes de sintetización hidrófilos especialmente preferentes para su incorporación en las cadenas en posición final ó lateral que lleva unidades de óxido etilénico hidrófilo son los compuestos de fórmula



10 y/ó los compuestos de fórmula



donde X, Y, Z, R, R'' tienen los significados arriba indicados e

Y' corresponde en su significado a Y, pero adicionalmente puede significar -NH-.

15 Preferentemente se emplean los poliéteres monofuncionales, sin embargo, solo en cantidades molares de 10 %, 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 simultaneo de compuestos

20 trifuncionales que llevan átomos de hidrógeno reactivos con respecto al isocianato, sin embargo, el promedio de la funcionalidad de los compuestos de sintetización no será preferentemente superior a 2,1 (poliisocianatos y compuestos polihidroxílicos).

25 La obtención de los componentes de sintetización monofuncionales hidrófilos se efectua en analogía a aquellos de la

publicación alemana DOS 2 314 512 ó 2 314 513 ó bien patente US 3 905 929 ó 3 920 598 por alcoxilación de un iniciador monofuncional, tal como por ejemplo n-butanol ó 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 ó bien por reacción con amoniaco a los correspondientes aminopoliéteres primarios.

Componentes de sintetización b) esenciales según la presente invención son preferentemente los compuestos mono- ó difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato con átomos de nitrógeno de amina terciaria incorporados, que una vez efectuada la sintetización del poliuretano se pueden transformar por cuaternización y/ó neutralización en los correspondientes iones de amonio. Ejemplos de tales compuestos se mencionan en la patente US 3 479 310, columna 4, líneas 11 - 62. Agentes de neutralización ó cuaternización adecuados se mencionan, por ejemplo, en la patente US en la columna 6, líneas 14 - 25.

Para la incorporación de grupos sulfonio terciarios, menos preferentes respecto a los grupos amonio, 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.

Fundamentalmente no tiene importancia la forma en que los centros cetiónicos se incorporan en el poliuretano. Así se puede, por ejemplo, además de según los métodos mencionados en ambas patentes, preparar también un poliuretano que lleva grupos epoxi ó un prepolímero de NCO y, por reacción del grupo epoxi con una amina primaria ó secundaria, introducir el centro básico que, a continua-

ción, por un ácido inorgánico u orgánico ó un agente de alquilación se transforma en la forma salina.

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 en 2 hasta 10, preferentemente en 4 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 lateral ó final. La clase y cantidad ó bien el grado de neutralización ó 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 16 hasta 100 miliequivalentes por 100 g, preferentemente 16 hasta 40 miliequivalentes por 100 g de grupos $=\text{N}^+=$, $-\overset{+}{\text{S}}$. Preferentemente se encuentra la suma del número de miliequivalentes de grupos iónicos incorporados por 100 g de poliuretano y el número de "Pseudomiliequivalentes" de unidades de óxido etilénico incorporadas en posición lateral por 100 g de poliuretano entre 20 hasta 120 y con especial preferencia entre 24 y 56.

Bajo un "Pseudomiliequivalente" de unidades de óxido etilénico incorporadas en posición lateral ó 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.

(La eficacia de los grupos iónicos arriba mencionados con respecto a su aportación a la dispersabilidad del poliuretano depende exclusivamente del número de miliequivalentes de grupos iónicos y nó de la clase de los grupos iónicos). 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 centros 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 en posición lateral 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, presente 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 "Pseudomiliequivalentes" 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 en posición lateral dentro de una cadena de poliéter. Por lo tanto muestra, por ejemplo, una dispersión acuosa de un poliuretano modificado exclusivamente en forma iónica, conteniendo 16 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 8 g por 100 g de óxido etilénico incorporado en una cadena de poliéter.

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).

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 constitución 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.

Tanto la realización del procedimiento de una sola etapa, como también el procedimiento de dos etapas, se puede trabajar en presencia ó también bajo ausencia de disolventes. Disolventes adecuados son, especialmente cuando, como más abajo descrito, durante ó 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 ó metiletilcetona.

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 500 hasta 6000, con los componentes hidrófilos a) y b), así como el prolonador de cadena en caso dado a emplear con un peso molecular inferior a 500. A la mezcla así obtenida se le agregan a

5 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

10 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

15 terminado de reaccionar cuya concentración se ajusta preferentemente a 10 hasta 70, especialmente 15 hasta 55 % en peso de sólidos. En éste procedimiento de una sola etapa se recomienda especialmente el empleo de aminas terciarias, con dos grupos hidroxilo alcohólicos como componente b). En caso de emplear como componente b) compuestos que lleven grupos transformables en grupos catiónicos se recomienda

20 esta transformación por neutralización ó cuaternización en sí conocida a continuación de la reacción de poliadición bién en solución orgánica ó de manera que el poliuretano presente en la solución orgánica se neutralice durante su transformación en una dispersión acuosa por el medio de neutralización presente en el agua.

25 La transformación de los elastómeros de poliuretano disueltos en una dispersión acuosa se efectua 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

30 a una emulsión de aceite-en-agua. Después de retirar destilativamente

el disolvente se obtiene una dispersión estable acuosa pura.

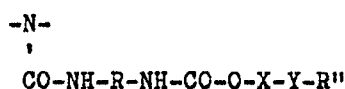
En la realización del procedimiento de dos etapas se prepara preferentemente primero en la fusión del diisocianato en exceso el compuesto de alto peso molecular con grupos reactivos respecto a los grupos isocianato de la clase mencionada como ejemplo más arriba bajo 1 hasta 7, así como componentes hidrófilos a) y b) bajo mantenimiento de una proporción NCO/OH de 1,1:1 hasta 3,5:1, preferentemente 1,2:1 hasta 2,5:1 bajo ausencia de disolventes ó también ya en presencia de disolventes un prepolímero de NCO que, bajo ausencia de disolventes se recoge a continuación, por ejemplo, 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 ó bien derivados de hidrazina como prolongadores de cadena, en reducidas cantidades de agua ó en 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 ó 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 ésta variante del procedimiento también es posible disolver el prolongador de cadena en la cantidad del agua finalmente presente en la dispersión (50 - 200 % en peso, referido al poliuretano sólido).

El procedimiento de dos etapas descrito se puede realizar, sin embargo, también fácilmente libre de disolventes, y ésto

preparando el prepolímero de NGO descrito libre de disolventes e introduciéndole como fusión en el agua pudiendo estar también aquí los agentes prolongadores de cadena que llevan los mencionados grupos amino disueltos en agua.

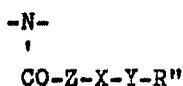
5 Los elastómeros de poliuretano dispersables en agua según la presente invención son preferentemente de constitución molecular lineal y se caracterizan por un contenido en óxido etilénico incorporado en posición lateral ó final dentro de una cadena de poliéter de un 2 hasta 10, preferentemente un 4 hasta 8 % en peso
10 y un contenido en grupos $=N^+$ ó $-S^{(+)}$ de 16 hasta 100, preferentemente 16 hasta 40 miliequivalentes por 100. Preferentemente está enlazada la cadena de óxido polialquilénico en posición lateral, que lleva las unidades de óxido etilénico esenciales, según la presente invención, a través de las agrupaciones

15 i) de fórmula



ó

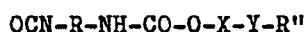
ii) de fórmula



20 donde R, R'', R''', X, Y y Z tienen el significado arriba indicado.

El procedimiento según la presente invención anteriormente descrito representa solo la vía preferente, pero no la única vía para la obtención de éstos poliuretanos de la presente invención. Otra vía para la obtención de los poliuretanos de la presente invención consiste, por ejemplo, en la introducción de los
25 grupos hidrófilos no iónicos, en posición lateral, en un elastómero

de poliuretano preferentemente lineal, que ya contenga grupos iónicos ó grupos transformables en grupos iónicos por reacción de éste elastómero con monoisocianatos hidrófilos de fórmula



5 donde R, X, Y, R'' y R''' tienen los significados anteriormente indicados.

La obtención de tales monoisocianatos hidrófilos se realiza en analogía al procedimiento descrito en la publicación alemana DOS 2 314 512 donde también aquí, como complemento a lo allí
10 señalado se indica que en lugar de los polieteralcoholes monofuncionales allí mencionados como material de partida también se pueden emplear aquellos cuyo segmento poliéter además de unidades de óxido etilénico presenta hasta un 60, preferentemente hasta un 35 % en peso, referido al segmento poliéter, de unidades de óxido pro-
15 pilénico, óxido butílico ú óxido estirénico, preferentemente unidades de óxido propilénico.

Para la preparación de los poliuretanos de la presente invención utilizando estos monoisocianatos hidrófilos se pre-
para preferentemente de los productos de partida mencionados un
20 poliuretano lineal utilizando una proporción de equivalencia entre grupos isocianato y grupos reactivos con respecto al isocianato de preferentemente 1:1, que lleva grupos iónicos ó bien grupos trans-
formables en grupos iónicos, pero sin embargo ningún segmento de poliéter hidrófilo. Este elastómero de poliuretano lineal se hace
25 reaccionar entonces en fusión ó en un disolvente adecuado, por ejemplo, de la clase arriba mencionada a 50 hasta 150°C con los monoisocianatos hidrófilos presentándose ante todo una adición del grupo isocianato del monoisocianato hidrófilo con los átomos de hidrógeno

activos de los grupos uretano y/ó úrea presentes en el poliuretano lineal. Los grupos transformables en grupos iónicos, en caso dado presentes, se transforman entonces a continuación por neutralización ó cuaternización, en sí conocida, como mínimo parcialmente en los correspondientes grupos iónicos.

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 síntesis del poliuretano como componente de síntesis. Finalmente se puede hacer reaccionar naturalmente también un prepolímero con grupos OH, SH, NH₂, NHR ó 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.

Siempre que se obtengan poliuretanos con poliéter hidrófilos monofuncionales en posición final se cuidará preferentemente de una ramificación como mínimo reducida de éstos productos,

por ejemplo, por empleo simultáneo proporcional de componentes de sintetización tri- ó polifuncionales, ó por alofanatización, trimerización ó biuretización parcial, donde, sin embargo, el promedio de las funcionalidades de los componentes de sintetización no sobrepase el valor 2,1.

El poliuretano, según la presente invención así obtenido, presente como fusión ó solución se puede transformar entonces mediante mezcla con agua y en caso dado separación por destilación a continuación del disolvente auxiliar, en una dispersión acuosa.

Fundamentalmente se pueden transformar los poliuretanos de la presente invención según procedimientos arbitrarios en dispersiones acuosas. Sería de mencionar aquí, como ejemplo, la dispersión, sin el empleo de disolventes, por ejemplo, por mezcla de la fusión de poliuretano con agua en aparatos que generen un alto gradiente de cizallamiento, así como el empleo de cantidades de disolvente muy reducidas para la plastificación durante la elaboración en los mismos aparatos, asimismo la ayuda de agentes de dispersión no mecánicos tales como ondas de sonido de frecuencia extremadamente alta. Finalmente, también es posible en las poliuretánúreas la prolongación de cadena después de la transformación del prepolímero en una emulsión acuosa. Se pueden emplear sin embargo también mezcladores sencillos, por ejemplo, calderas provistas de agitador ó así llamados mezcladores de paso, ya que los poliuretanos según la invención son autodispersables.

Los poliuretanos dispersados según la presente invención tienen un tamaño de partícula de $< 300 \text{ m}/\mu$, preferentemente unos 10 hasta $250 \text{ m}/\mu$.

Este es el margen de granulometría de las partículas dentro del cual en las dispersiones catiónicas usuales se pre-

senta la mayor sensibilidad contra los aditivos de electrolito. Las dispersiones son opacas hasta translúcidas y presentan un destacado efecto de Tyndall, especialmente cuando se diluyen a un contenido de sólidos de aproximadamente un 10 %.

5 El comportamiento reológico de las dispersiones, sobre el cual no se entra en detalle, depende del tamaño de partículas y de la concentración. Al pasar a partículas más pequeñas aumenta la viscosidad, además, por debajo de una magnitud de aproximadamente 100 m μ se presenta un límite de fluidez incrementadamente mayor (cuerpos Bingham). A parte de ésta dependencia se eleva la viscosidad según se incrementa la concentración que en ésta clase de dispersiones puede ascender hasta un 65 %, en parte hasta una magnitud de 50 P.

15 Las dispersiones son, a pesar de su contenido en grupos catiónicos, ampliamente insensibles a los electrolitos; esto permite, por ejemplo, la reticulación ácidamente catalizada de las partículas de Latex con formaldehído ó derivados de formaldehído; asimismo es posible su pigmentación con pigmentos ó colorantes electrolíticamente activos.

20 Las dispersiones se pueden mezclar con otras dispersiones catiónicas ó 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.

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.

30 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 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 ó bien revestimiento y para la impregnación de textiles tejidos y no tejidos, cuero, 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 encilado, agentes de hidrofobización, plastificantes, aglutinantes, por ejemplo, para serrín de corcho ó de madera, fibras de vidrio, amianto, materiales similares al papel, residuos de plásticos ó 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 ó bien

las pastas sobre una base porosa que a continuación queda unida con el producto terminado, tales como, por ejemplo, estructuras textiles tejidas ó sin tejer, ó bién esteras de fibras, fieltros ó vellones, también vellones de papel, láminas de material espumado ó 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 ó no porosos lisos, 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 ó bién 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.

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

Naturalmente también se pueden agregar colorantes, pigmentos, plastificantes ó aditivos que influyen las propiedades

reológicas.

El secado de los productos obtenidos según las distintas técnicas de aplicación se puede efectuar a temperatura ambiente ó a temperatura más elevada. Como la temperatura de secado
5 a seleccionar en cada caso individual, que, además de la composición química del material, depende ante todo del contenido de humedad, del tiempo de secado y del espesor de capa, se determina fácilmente por un ensayo previo. Con un tiempo de calentamiento dado se deberá encontrar la temperatura de secado: en todos los casos por debajo de
10 la temperatura de solidificación.

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 ó soluciones.

Los poliuretanos muy duros, obtenidos de dispersiones de partículas finas y soles, son adecuadas como lacas de
15 cochuración 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 buena solidez a la luz
20 y a los agentes atmosféricos.

Los ejemplos a continuación explican la composición, obtención y algunas propiedades físicas.

Ejemplo 1

a) Preparación de un prolongador de cadena hidrófilo no iónico

El prolongador de cadena hidrófilo no iónico se prepara en analogía al modo de trabajo descrito en la patente US 3 905 929
30 por reacción de partes equivalentes de

- (i) Un monoalcohol de poliéter de n-butanol, óxido etilénico y óxido propilénico (en proporción molar 83:17) del índice OH 30
- (ii) Hexandiisocianato-1,6 y
- (iii) Dietanolamina

5 El diol resultante muestra un peso molecular medio de 2140.

b) Preparación de la dispersión de PU catiónica

10 4970 partes en peso de un poliésterdiol de ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico y etilenglicol del índice OH 67, 16580 partes en peso de un poliésterdiol de anhídrido de ácido ftálico y etilenglicol del índice OH 56 así como 1350 partes en peso del prolongador de cadena hidrófilo no iónico, arriba descrito, se

15 deshidratan juntos en vacío a 15 Torr, 120°C, durante 30 minutos. Después de enfriar a 80°C se agregan de una sola vez 3377 partes en peso de hexandiisocianato-1,6, se agita durante 10 minutos sin calentar, después se sigue agitando a 110 - 120°C durante 45 minutos. Se deja enfriar y a partir de 80°C se diluye cuidadosamente, en por-

20 ciones, con un total de 11060 partes en peso de acetona. En la solución acetónica agitada a 60°C, que hierve ligeramente bajo reflujo, se agregan 500 partes en peso de N-metildietanolamina y se enjuaga a continuación con 1580 partes en peso de acetona, se agita durante 1 hora a 60°C, se agregan 222 partes en peso de 1,2-diaminopropano, se enjuaga ulteriormente con 1580 partes en peso de acetona

25 y se diluye con otras 7110 partes en peso de acetona. La solución acetónica se sigue agitando a 60°C. 30 minutos después de la adición de amina se agregan 100 partes en peso de agua y 1 parte en peso de dilaurato de estaño dibutílico y se diluye con 10270 partes en

30 peso de acetona.

Después de 6 horas ya no se puede demostrar en la solución acetónica ningún isocianato por espectroscopia infraroja. Se agregan 500 partes en peso de sulfato dimetilico, disueltos en 1580 partes en peso de acetona, se sigue agitando durante 1 hora a 50°C y después se vierten, asimismo a 50°C, 36000 partes en peso de agua previamente calentada a 50°C, en el transcurso de 30 minutos.

Después de separar la acetona por destilación en vacío a la trompa de agua a 50°C se agregan 1500 partes en peso de una solución al 30 % de formalina y se obtienen 60 000 partes en peso de una dispersión de poliuretano catiónica, estable, que con un contenido en sólidos de un 43 % en peso presenta un pH de 4,2 así como un tamaño de partícula (diámetro determinado con ayuda de dispersión de luz) de 142 - 149 nm.

Estabilidad al electrolito

50 g de una muestra de ésta dispersión ajustada a un 10 % en peso de sólidos necesitan a temperatura ambiente 80 cc de una solución al 10 % de NaCl para coagular. Una dispersión de PU correspondiente, pero preparada sin el emulsionante hidrófilo no iónico, coagula bajo condiciones de ensayo idénticas ya después de agregar 3,4 cc de solución de NaCl.

c) Instrucciones generales para determinar la estabilidad al electrolito de las dispersiones de PU catiónicas

50 cc de una dispersión de PU catiónica, ajustada a un contenido en sólidos de 10 %, se introducen en un matraz de Erlenmeyer y bajo fuerte agitación en un agitador magnético se mezcla a temperatura ambiente, gota a gota, desde una bureta con solución

acuosa al 10 % de NaCl. Después de aumentar el espesamiento se presenta en la mayoría de los casos una repentina coagulación de la dispersión, en todos los casos un consumo en solución de sal común de 20 ml. Con estabilidad al electrolito aún mayor presenta la determinación del punto final algunas veces dificultades, yá que la coagulación solo se presenta lentamente bajo floculación parcial. En éste caso se facilita la determinación del punto final sí la solución de sal común se agrega en porciones de 5 ml, después de cada adición se agita durante 5 minutos y entonces se realiza el enjuiciamiento.

Ejemplo 2

En éste ejemplo se señala la dependencia de la estabilidad del electrolito de la cantidad de unidades de óxido etilénico empleadas.

a) 86,3 partes en peso de un poliesterdiol de ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico y etilenglicol del índice OH 67, 307,7 partes en peso de poliesterdiol de anhídrido de ácido ftálico y etilenglicol del índice OH 56, así como 17,2 partes en peso de un monoalcohol de poliéter de n-butanol, óxido etilénico y óxido propilénico (en proporción molar 83:17) del índice OH 26 se reúnen y se deshidratan durante 30 minutos a 15 Torr, 120°C. Después de enfriar a 80°C se agregan 67,2 partes en peso de hexandiisocianato-1,6, se mezcla sin calentar durante 10 minutos y después se agita durante otros 110 minutos a 120°C. Se determina el contenido en NCO (3,12 %) y enfriando a 60°C se diluye con 80 partes en peso de acetona. Se agregan 11,9 partes en peso de N-metildietanolamina y se agita durante 1 hora a 60°C, después se diluye con otras 80 partes en peso de acetona, conse-

cutivamente se agregan 6,6 partes en peso de 1-aminometil-5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohexano y 1,94 partes en peso de monohidrato de hidrazina; se agita durante 30 minutos a 60°C, se diluye con otras 160 partes en peso de acetona, se cuaterniza con 8,4 partes en peso de cloroacetamida durante 1 hora, se agregan 11 partes en peso de ácido o-fosfórico al 85 % y finalmente se viertes 1125 partes en peso de agua, formandose una dispersión de partícula fina, azuladamente translúcida, que, después de separar por destilación la acetona en vacío, (15 Torr; temperatura del baño 50°C) muestra un contenido en sólidos del 30 %, un valor pH de 4,2 así como un diámetro medio de partículas de 143 - 147 nm. La dispersión es extraordinariamente estable a la temperatura, resiste un tratamiento térmico durante 24 horas a 85°C sin variación del tamaño de partícula.

Con un contenido de un 2,6 % de unidades de óxido etilénico, referido al sólido de PU consumen 50 cc de una muestra de éste dispersión ajustada a un contenido en sólidos de un 10 % 5 cc de una solución acuosa al 10 % de sal común hasta coagular.

b) Según el ejemplo 2 a) se prepara una dispersión con la modificación de que la cantidad de poliéter hidrófilo se eleva a 21,5 partes en peso y con ello se aumenta el contenido en unidades de óxido etilénico, referido al sólido de PU, a un 3,3 %. De ésta manera se aumenta la estabilidad al electrolito. 50 cc de una muestra 2 b) ajustada a un 10 % de sólido precisa para su coagulación 17,5 cc de una solución al 10 % de sal común.

c) Según el ejemplo 2 b) se prepara una dispersión con la variación de que la cantidad en poliéter hidrófilo se eleva a 25,8 partes en peso y con ello se aumenta el contenido en unidades de óxido etilénico, referido al sólido de PU, a un 3,9 %. De ésta manera se incre-

menta la estabilidad al electrolito. 50 cc de una muestra 2 c) ajustada a un 10 % de sólidos precisan para su coagulación 30 cc de una solución al 10 % de sal común.

- 5 d) Según el ejemplo 2 c) se prepara una dispersión con la modificación de que la cantidad en poliéter hidrófilo se eleva a 30 partes en peso correspondiente a 4,5 % en unidades de óxido etilénico, referido al sólido de PU. La estabilidad al electrolito aumenta de ésta manera. 50 cc de una muestra 2 d) ajustada a un contenido en
10 sólidos de 10 %, precisan para su coagulación 70 cc de una solución al 10 % de sal común.

Ejemplo 3

15 En éste ejemplo se muestra en las dispersiones de igual composición la dependencia del tamaño de la partícula de la estabilidad al electrolito.

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 2 se preparan dispersiones de poliuretano de los siguientes materiales
20 de partida:

- | | |
|---------|---|
| 65 | partes en peso de poliésterdiol de ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico y etilenglicol, índice OH 67 |
| 222,6 | partes en peso de poliésterdiol de anhídrido de ácido ftálico y etilenglicol, índice OH 56 |
| 25 16,7 | partes en peso de prolongador de cadena hidrófilo, no iónico, según el ejemplo 1 |
| 50 | partes en peso de hexandiisocianato-1,6 |
| 8,8 | partes en peso de metildietanolamina |
| 30 5,7 | partes en peso de 1-aminometil-5-amino-1,3,3-trimetil- |

	ciclohexano
	1,6 partes en peso de monohidrato de hidrazina
	6,2 partes en peso de cloroacetamida
	8 partes en peso de ácido o-fosfórico (al 85 %)
5	844 partes en peso de agua

Mediante variación de las condiciones de obtención (tiempo y variación de la temperatura, en la formación del prepólímero, cantidad de disolvente, etc.) se obtienen, con igual composición química, dispersiones de distinto tamaño de partícula. De éstas dispersiones se determinaron según el método indicado en el ejemplo 1 las estabilidades al electrolito. El resultado figura en la tabla a continuación.

15	Dispersión	Tamaño de partícula ¹⁾ (nm)	Estabilidad al electrolito
	A	81-83	2
	B	91-94	6
	C	101-102	6,5
	D	119-123	8
	E	140-143	11
	F	159-165	12
	G	232 ^x	80
	H	300 ^x	130

1) Diámetro medio de partícula determinado con ayuda de dispersión de luz.

2) Cantidad en cc de solución de sal común al 10 % que es necesaria para coagular 50 cc de la dispersión ajustada a un 10 % de sólidos.

^x Irregular, dispersión más ancha.

Ejemplo 4

340 partes en peso de un poliésterdiol de hexandi-
diol-1,6, 2,2-dimetilpropandiol-1,3 y ácido adípico del índice OH 65
5 y 21,5 partes en peso de un monoalcohol de poliéter del índice OH
26 (según el ejemplo 2) se deshidratan durante 30 minutos bajo 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
10 120°C y después se determina el contenido en NCO del prepolímero
(3,53 % en peso de NCO). Se deja enfriar y a partir de 80°C se di-
luye lentamente con 80 partes en peso de acetona. En la solución
homogénea (temperatura exterior 70°C) se agregan 9,5 partes en peso
de N-metildietanolamina y se sigue agitando durante 1 hora, se di-
15 luye con 160 partes en peso de acetona, consecutivamente se agregan
8,5 partes en peso de 1-aminometil-5-amino-1,3,3-trimetil-ciclohe-
xano y 2,5 partes en peso de monohidrato de hidrazina, se agita
durante 1 hora a 70°C de temperatura exterior, se diluye con otras
160 partes en peso de acetona y se mezcla con 6,7 partes en peso de
20 cloroacetamida. Después de que el espectro infrarojo de una muestra
yá no presente ninguna banda de NCO se agregan 11 g de ácido o-fos-
fórico (al 85 %), a continuación se vierten 1100 partes en peso de
agua calentada a 50°C y de la dispersión PU catiónica formada se
separa la acetona por destilación en vacío a la trompa de agua, man-
25 teniendose la temperatura del baño en 50°C. La dispersión estable
resultante muestra con un contenido en sólidos de un 31 % en peso
un diámetro medio de partículas de 126-130 nm así como un pH de 4,2.
Referido al sólido contiene el producto un 3,7 % en peso de segmentos
de óxido de polietileno y 17 miliequivalentes de nitrógeno cuaternario/
30 100 g de poliuretano.

50 cc de una muestra de ésta dispersión ajustada a un 10 % de sólidos precisa 110 cc de una solución al 10 % de NaCl para coagular (determinación de la estabilidad de electrolitos según el ejemplo 1).

5

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.

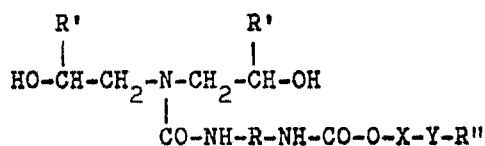
10

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de poliuretanos dispersables en agua, con estructura esencialmente lineal, caracterizado por la reacción de diisocianatos orgánicos con compuestos orgánicos difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato, en posición final, con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, del peso molecular entre 300 y 6000, empleando simultaneamente componentes de sintetización que garanticen la dispersabilidad de los poliuretanos, con grupos hidrófilos ó bien grupos transformables en tales grupos hidrófilos, efectuandose la transformación como mínimo parcial de los grupos mencionados en último lugar en los grupos hidrófilos durante ó a continuación de la reacción de poliadición, así como empleando simultaneamente, en caso dado, 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 simultaneamente los agentes auxiliares y aditivos usuales en la química de los poliuretanos, bajo la condición de que como componentes de sintetización con grupos hidrófilos ó bien grupos transformables en grupos hidrófilos se empleen tanto a) diisocianatos y/ó compuestos difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato con átomos de hidrógeno reactivos con relación a los grupos isocianato y con cadenas hidrófilas que llevan en posición lateral unidades de óxido etilénico y/ó monoisocianatos con cadenas hidrófilas que llevan unidades de óxido etilénico y/ó 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 llevan unidades de óxido etilénico, como también b) mono- ó diisocianatos y/ó compuestos mono- ó difuncionales en el sentido

de la reacción de poliadicción de isocianato, con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, con grupos iónicos ó grupos transformables en grupos iónicos, dimensionandose la cantidad y clase, ó bién el grado de neutralización ó cuaternización de los componentes a) y b) de manera que en el poliuretano finalmente obtenido se encuentran un 2 a 10 % en peso de unidades de óxido etilénico incorporadas en posición lateral ó posición final y 16 hasta 100 miliequivalentes por 100 g de grupos $\overset{|}{\underset{|}{\text{N}}-^{(+)}$ y/ó $\overset{|}{\underset{|}{\text{S}}-^{(+)}$.

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



donde R significa un resto divalente, tal y como se obtiene por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato del peso molecular 112 hasta 1000, R' significa hidrógeno ó un resto hidrocarburo monovalente con 1 hasta 8 átomos de carbono, X significa un resto divalente, tal y como se obtiene por eliminación del átomo de oxígeno en posición final de un resto de óxido polialquilénico divalente, que lleva 5 hasta 90 unidades de óxido alquilénico, donde como mínimo un 40 % de éstas unidades de óxido alquilénico son unidades de óxido etilénico y las restantes unidades de óxido alquilénico son unidades de óxido propilénico, óxido butilénico ó óxido estirénico, Y significa oxígeno ó $-\text{NR}'''-$ y R'' y R''' son iguales ó diferentes y significan restos hidrocarburo con 1 hasta 12 átomos de carbono.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque como componente a) se emplea un poliéter monofuncional de fórmula



5 donde X, Y y R'' tienen los significados indicados en la reivindicación 2.

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

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 MAY 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

